

CONFORMATION ET REACTIVITE DE DERIVES (4.n.0) BICYCLIQUES A JONCTION trans—XXVII

TRIFLUOROETHANOLYSE DU TOSYLATE DE PHENYL-4a BICYCLO (4.4.0) DECANYLE-3a^a TRANS. IMPORTANCE DE LA COPLANEITE DES GROUPES C₆H₅ ET OTs POUR L'ASSISTANCE DU PHENYLE

J. LAUREILLARD, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. CNRS 685, 11,
rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 12 July 1978; Received in the UK for publication 18 December 1978)

Résumé—L'analyse des produits formés au cours de la trifluoroéthanolyse du tosylate de phényl-4a bicyclo(4.4.0)décanyle-3a trans 2 a été effectuée et les résultats comparés à ceux de la trifluoroéthanolyse du tosylate de phényl-4a bicyclo(4.2.0)octyle-3a trans 1. Nous avons ainsi pu montrer qu'un mécanisme avec assistance du phényle intervient pour l'ionisation du composé 2. Ce processus est accéléré d'un facteur 25 par rapport au processus d'ionisation non assisté concurrent.

Par ailleurs, un examen comparatif des vitesses de solvolyses pour plusieurs tosylates analogues différemment substitués appartenant aux séries (4.4.0) et (4.2.0) nous a permis de conclure également à l'existence d'un processus d'ionisation assisté par le phényle pour la trifluoroéthanolyse du tosylate 1, bien que le facteur d'accélération soit dans ce cas seulement égal à 11.

Le fait que le pourcentage de la réaction qui passe par la voie assistée soit plus faible pour le tosylate 1 que pour le tosylate 2 a été attribué à un parallélisme moins rigoureux des liaisons C—C₆H₅ et C—OTs impliquées dans la formation de l'ion ponté pour le composé 1.

Abstract—The reaction products from the trifluoroethanolysis of trans-fused 4a-phenyl 3a-tosyloxy bicyclo(4.4.0)decane 2 have been investigated and compared with the data previously obtained for trans-fused 4a-phenyl 3a-tosyloxy bicyclo(4.2.0)octane 1. This comparison provides strong evidence that an aryl-assisted pathway is involved in the ionisation of tosylate 2, the assisted rate being 25 times that of the competing unassisted pathway.

A comparative study of the solvolytic rates in the case of several similar tosylates (differently substituted and belonging to the (4.4.0) and (4.2.0) series) allowed us to conclude in favour of phenyl-assisted ionisation process, in the case of the trifluoroethanolysis of tosylate 1, though the acceleration factor is then only 11.

The fact that the ratio of reaction through the assisted pathway is lower for tosylate 1 than for tosylate 2 has been attributed to a less rigorous parallelism of the C—C₆H₅ and C—OTs bonds implied in the formation of the bridged ion for compound 1.

Il est en principe possible d'apporter, sur des critères cinétiques, la preuve qu'une réaction est assistée par le phényle. Pour cela, il faut d'une part mesurer l'augmentation de la vitesse qui résulte de cette assistance, d'autre part avoir convenu du facteur d'accélération à partir duquel on peut considérer qu'une réaction est effectivement assistée.

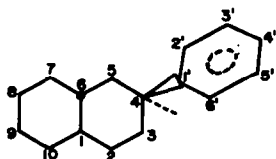
Cette accélération se déduit généralement de la comparaison du processus réactionnel étudié soit avec le

processus d'assistance par le solvant k_S pour le même composé,^{2,3} soit avec la réaction du composé analogue non substitué par un phényle, correction faite des effets inductif et stérique du phényle. C'est pourquoi, les accélérations déterminées de cette manière ne sont pas exemptes d'ambiguïté.¹⁷

Ainsi, un certain pourcentage d'assistance du phényle a été mis en évidence au cours de l'acétylolyse du brosylate de phényl-3 butyle-2 thréo, pour un facteur d'accélération aussi faible que 3.² Dans ce cas, l'accélération est calculée pour une compétition entre deux mécanismes d'assistance: k_i = k_A + k_S, assistance par le groupe aryle: k_A, et assistance par le solvant k_S. Elle correspond à une vitesse plus grande du processus assisté par le phényle par rapport à celui assisté par le solvant: k_A/k_S = 3.0.^b Or, ce rapport donne une fausse idée de l'importance de l'assistance du groupe voisin qui doit être mesurée par k_A/k_C, k_C correspondant à un mécanisme dénué de toute intervention nucléophile dans l'étape lente d'hétérolyse du groupe partant.^{3,5} Ainsi les accélérations rapportées sont d'autant plus éloignées de leur valeur réelle et apparaissent d'autant plus faibles, que le processus k_S est fortement assisté par le solvant: k_S >> k_C.

Dans un travail antérieur,¹ nous avons étudié la

* Afin de faciliter la comparaison entre les deux systèmes bicycliques étudiés, nous avons adopté la même numérotation pour les deux séries. Les dérivés en C₁₀ sont donc nommés bicyclo(4.4.0)décaniques et non décaliniques, bien que cette dernière nomenclature soit plus communément utilisée.



^b En tenant compte du retour interne à partir de l'ion phénonium, on peut évaluer le rapport k_A/k_S < 12.^{2c}

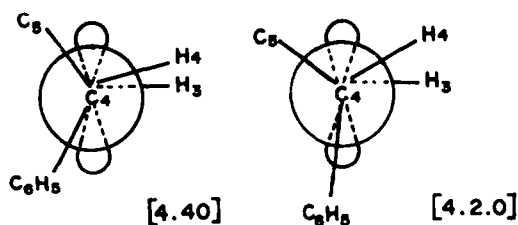


Fig. 2. Structure des ions secondaires obtenus par hétérolyse de la liaison C₃-OTs à partir des tosylates 2 (4.4.0) et 1 (4.2.0).

démontrera qu'il y a assistance du phényle à la formation de l'ion ponté, puisque pour 2, la migration du phényle à partir du cation secondaire est moins propice que pour 1. Par contre, une diminution du taux d'ion phénonium pour 2 impliquera un mécanisme par paires d'ions pour les tosylates 1 et 2.

ETUDE DE LA REACTION. PRODUITS FORMÉS

Les composés insaturés obtenus par trifluoroéthanololyse du tosylate 2 (Fig. 3) sont plus nombreux que ceux caractérisés lors de la trifluoroéthanololyse du tosylate 1,¹ constitués uniquement par l'oléfine-3,4 et l'oléfine-2,3 à phényle équatorial. Aussi, bien que l'on opère en milieu tamponné: (pyridine) = 4 × (2), la question de la stabilité relative de ces oléfines se trouvait posée. En série bicyclo(4.4.0)décannique, en l'absence de substituant, il est reporté²⁰ que l'oléfine-2,3 est moins stable que l'oléfine-1,2 et a fortiori que les oléfines-1,6 (tétrasubstituée) et -3,4. L'oléfine 5, placée dans les conditions de la réaction de solvololyse ne s'isomérisse pas. Ceci démontre en outre la stabilité de toutes les autres oléfines plus stables que 5.

Les résultats de l'analyse des produits formés au cours de la trifluoroéthanololyse du tosylate 2 sont rassemblés dans le Tableau 1. La concentration en réactif 2 est la même que celle utilisée pour le tosylate 1 au cours de la trifluoroéthanololyse.¹

L'examen du Tableau 1 montre la présence de trois oléfines 5, 6 et 7 qui n'étaient pas observées dans la

trifluoroéthanololyse du tosylate bicyclooctanique 1. Les produits 3, 11 et 12 proviennent respectivement d'une élimination et d'une substitution sur l'ion benzylique tertiaire, les produits 4, 8, 9 et 10 de l'élimination¹ et de la substitution sur l'ion phénonium (voir Fig. 1).

Origine des oléfines 5, 6 et 7

Trois cations sont présents simultanément dans le milieu: cation secondaire, cation benzylique et ion phénonium. Nous allons envisager l'aptitude de chacun de ces ions à conduire aux oléfines 5, 6 et 7.

L'oléfine-2,3 à phényle axial 5 peut provenir d'une élimination de H_{2e} à partir de la paire d'ions formée par simple hétérolyse du groupes tosylate. Ce cation, très énergétique^{6,21} en milieu ionisant et peu nucléophile, pourrait s'éliminer à la fois dans les directions-2,3 et -3,4. Pour le système décannique non déformé, la position-2,3 est moins défavorisée qu'en série octannique. Ainsi, la réaction de méthanolyse du tosylate axial non substitué conduit à 65% d'oléfine-3,4 et 35% d'oléfine-2,3²² en série (4.4.0), alors qu'en série (4.2.0) seule l'oléfine-3,4 se forme.^{12a}

Cependant l'étheroxyde d'inversion C₆H₅_{4a} OCH₂CF₃_{3a} n'a pas été caractérisé. On peut objecter que cette absence de substitution en C₃ provient de la grande difficulté d'accès du nucléophile du côté opposé à celui du groupe partant, alors que l'approche de l'anion TsO⁻ à proximité de l'hydrogène H_{2e}, au sein de la paire d'ions intimes, n'est pas gênée stériquement. La facilité d'accès est la même pour H_{2e} et H_{4e}; néanmoins, la présence du phényle rend H_{4e} plus mobile. Il en résulte que le partage de l'élimination entre les positions-3,4 et -2,3 observé pour un tosylate décannique non substitué²² dans un solvant donné, sera modifié en faveur de l'oléfine-3,4 dans le cas du tosylate phénylé 2. Un pourcentage d'oléfine 5 de 2.9% devrait donc s'accompagner d'un taux d'oléfine-3,4 3 bien supérieur à 4%. En outre, si on considère le partage élim.-subst. sur l'ion benzylique tertiaire octannique¹ Δ-3,4/Σ étheroxydes tertiaires = 58/42, on peut s'attendre, dans le cas de l'ion benzylique

Tableau 1. Pourcentages des produits formés au cours de la trifluoroéthanololyse du tosylate de phényl-4a décanyle-3a trans 2. t = 45°, 9 H 30 mn = 10τ_{1/2}

Produits formés	(2) = 0.13 M		(Py) = 0.53 M	
	85% Subst.-15% Elim.			
	Sens d'ouverture ion phénonium	(B) ^a	(C) ^a	% global
3 Δ-3,4			46	4.0
6 Δ-2,3 conjuguée			6	0.5
4 Δ-2,3 C ₆ H ₅ , équatorial		7		6.5
5 Δ-2,3 C ₆ H ₅ , axial		3		2.9
7 Δ-1,6 tétrasubstituée				1.1
8 C ₆ H _{5e} -OTs _a		35		31.2
9 C ₆ H _{5e} -OCH ₂ CF _{3a}	83	46		41.3
10 C ₆ H _{5e} -OCH ₂ CF _{3a}	17	9		8.4
11 C ₆ H _{5e} -OCH ₂ CF _{3a} tertiaire			32	2.8
12 C ₆ H _{5e} -OCH ₂ CF _{3a} tertiaire			16	1.4

^aDans les colonnes (B) et (C) sont rapportés les pourcentages relatifs des produits issus d'une part de l'ion phénonium (B) (90% des produits totaux) résultant de la migration du phényle, d'autre part de l'ion benzylique tertiaire (C) (9% des produits totaux) résultant de la migration de l'hydrure H_a. L'oléfine tétrasubstituée (1%) provient de la migration de l'hydrure H_i.

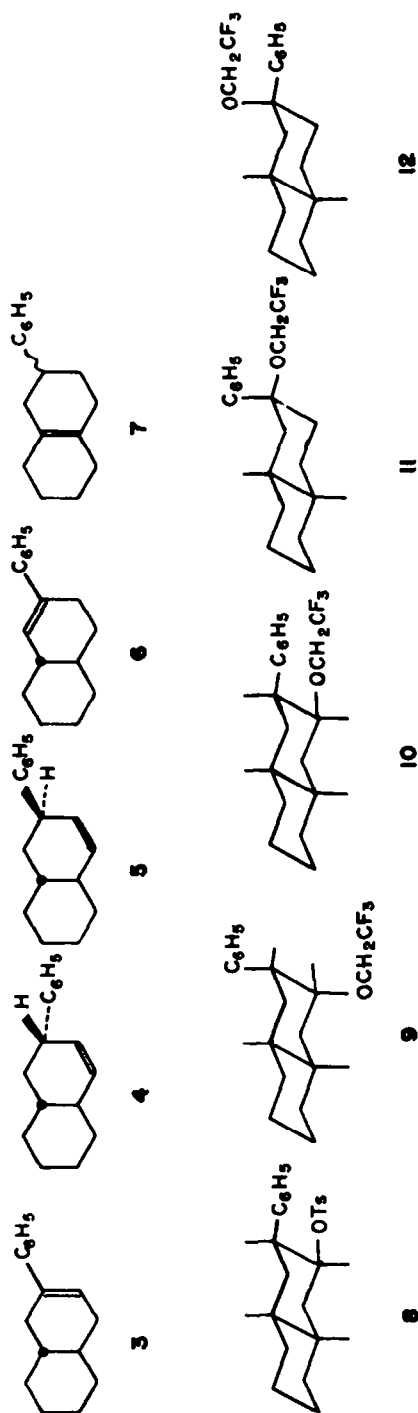


Fig. 3. Produits formés au cours de la trifluoroéthanolysse du tosylate de phényl-4a-décanyl-3a-2.

décannique où la somme des étheroxydes tertiaires atteint 4.2% à un taux d'oléfine-3,4 de l'ordre de 4%, ce qui représente ici la totalité de ce produit.

Il semble donc que l'oléfine 5 ait une autre origine que l'élimination à partir du cation secondaire premier formé. On est ainsi amené à conclure que cet ion instable doit se transposer avant qu'une réaction de substitution ou d'élimination avec $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ne se produise.

On peut envisager un transfert d'hydrure non seulement à partir de H_4 équatorial donnant l'ion benzylique, mais aussi à partir de H_2 axial, transfert qui ne se produirait pas dans le cas du tosylate octanique 1 déformé. La migration de H_{2a} ne conduit pas à un cation plus stable que le cation secondaire premier formé, mais il semble que le transfert d'un hydrogène axial adjacent à un groupe partant axial soit général en milieu peu nucléophile.²³ La forte préférence stéréoelectronique pour un arrangement antiparallèle entraîne que lorsqu'on a cette disposition pour un H secondaire et pas pour un H tertiaire, les deux mécanismes de transfert sont concurrents.²⁴ L'ion secondaire transposé, résultant de la migration de H_{2a} peut s'éliminer par arrachement de H_{3a} ou H_1 , conduisant respectivement aux oléfines-2,3 à phényle équatorial. L'élimination d'un H tertiaire étant plus facile que celle d'un H secondaire, cette dernière oléfine qui est en outre la plus stable²⁰ devrait être obtenue en quantité supérieure à celle de 5. Or, elle n'a pas été caractérisée dans les produits de la réaction, ce qui implique que ce mécanisme de transfert ne se manifeste pas.

Au cours de la trifluoroéthanolysse du tosylate bicyclooctanique 1,¹ il a été montré que l'ion phénonium pouvait être le siège d'une réaction d'élimination aux dépens de l'hydrogène H_3 axial, conduisant à l'oléfine-2,3 à phényle équatorial. L'hydrogène H_2 axial situé du côté du phényle est en position stéréoelectroniquement défavorable pour permettre un déplacement concerté "anti". Pour l'ion phénonium bicyclodécannique (Fig. 4), la position axiale de H_{5a} n'est pas aussi nettement tranchée que pour l'ion phénonium bicyclooctanique. Comme les orbitales π sont inclinées par rapport au plan $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5$, on peut également envisager un transfert à partir de l'hydrogène H_{2a} situé du côté de la molécule opposé à celui du phényle. L'angle dièdre $\text{H}_{2a}\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-H}_3$ est plus faible que l'angle $\text{H}_{5a}\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-H}_4$, donc moins favorable au mécanisme concerté. Au cours de ce processus, analogue à celui décrit précédemment pour l'ion phénonium octanique et impliquant H_{5a} ,¹ le phényle retourne à sa position axiale d'origine, et on obtient l'oléfine 5 (Fig. 4). Néanmoins, en raison de la position équatoriale de H_{2a} , ce mécanisme interviendrait dans des proportions moins importantes (2.9%) que l'élimination aux dépens de H_{5a} (6.5%), qui conduit à l'oléfine 4.

Il n'est pas étonnant d'obtenir une certaine proportion

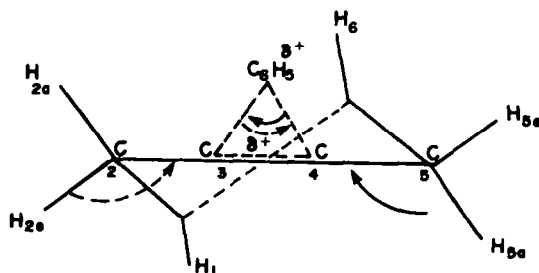


Fig. 4. Processus d'élimination conduisant à partir de l'ion phénonium décannique aux oléfines-2,3 à phényle équatorial 4 (→) et à phényle axial 5 (---→).

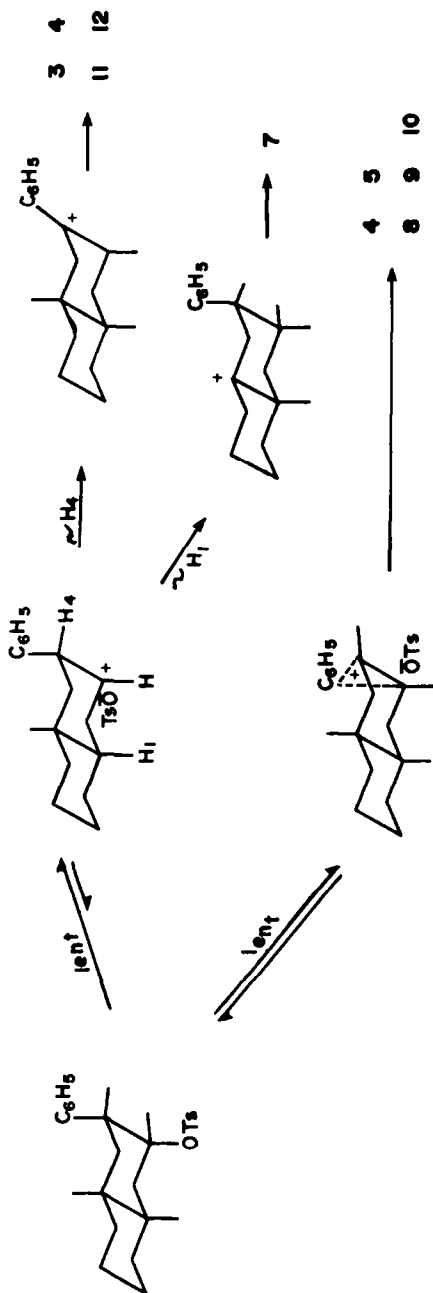


Fig. 5. Schéma réactionnel de la trifluoroéthanololyse du tosylate 2.

de l'oléfine 6 par élimination à partir de l'ion benzylique tertiaire. En effet cette oléfine, comme 3, est conjuguée, et la différence de stabilité entre une double liaison en position-2,3 et -3,4 n'est pas aussi accusée en série décannique qu'en série octannique.^{12,22}

L'oléfine 7 tétrasubstituée peut provenir d'une migration-1,3 de l'hydrogène H₁ de jonction à partir du cation secondaire. Les transferts-1,3 ne sont pas rares²⁵ surtout dans des conditions stables pour les cations: c'est le cas des milieux superacides^{25a, 25d} qui sont un peu comparables aux solvants très ionisants et peu nucléophiles. La grande mobilité des hydrogènes tertiaires en série décannique trans est soulignée par le pourcentage élevé d'oléfine tétrasubstituée (57.6%) obtenue lors de l'acétolyse du tosylate de décanyle-2 trans axial.²⁴ L'absence de produit de substitution en tête de pont peut donc s'expliquer par la mobilité des hydrogènes de jonction, associée à la faible nucléophilie de CF₃CH₂OH.

En conséquence on peut considérer que l'oléfine-2,3 à phényle axial 5 provient de l'ion phénonium, l'oléfine-2,3 conjuguée 6 de l'ion benzylique et l'oléfine tétrasubstituée 7 du cation tertiaire en tête de pont.

Problème de l'assistance du phényle

En dehors du cation tertiaire en tête de pont, non envisageable en série octannique, les intermédiaires principaux sont les mêmes pour la trifluoroéthanololyse des tosylates 1 (Fig. 1) et 2.

L'ion phénonium peut avoir pour précurseur un ion secondaire, ou être formé directement à partir du substrat covalent par réaction d'assistance.

Chaque produit de la réaction semble ne provenir que d'un seul cation: ion phénonium, ou ions tertiaires dérivant de l'ion secondaire.

(a) L'ion benzylique tertiaire donne les produits 3, 6, 11 et 12, soit 8.7% des produits de la réaction; (b) L'ion tertiaire en tête de pont conduit à l'oléfine 7, soit 1.1% des produits de la réaction; (c) L'ion phénonium est à l'origine des produits 4, 5, 8, 9 et 10, soit 90.2% des produits de la réaction, auxquels on doit ajouter la fraction du tosylate de départ 2 formée par retour interne. Si l'on admet que les taux d'attaque aux carbones C₃ et C₄ sont constants quel que soit le nucléophile¹ CF₃CH₂OH ou TsO⁻, on peut calculer pour le retour interne: 2/8 = 152/31. Il en résulte un rapport:

$$\frac{\text{produits formés à partir de l'ion phénonium}}{\text{produits formés à partir des ions classiques}} = \frac{242}{9.8} = 25$$

Ce rapport est nettement plus important que dans le cas de la trifluoroéthanololyse du tosylate bicyclooctanique 1, où il était égal à 11.¹

Comme une augmentation de la proportion d'ion phénonium ne peut se manifester dans l'hypothèse d'une réaction par paires d'ions (Fig. 1 pour 1), il semble donc que la trifluoroéthanololyse du tosylate décannique 2 s'effectue avec assistance du phényle (Fig. 5).

Validité de ces conclusions

Pour que le rapport calculé ci-dessus traduise effectivement l'accélération de la voie qui s'effectue par ion phénonium par rapport à la voie impliquant des ions classiques, il convient d'envisager le retour interne à partir de la paire d'ions secondaire dont la mesure n'est pas directement accessible. Ce retour interne n'est pas à prendre en compte si l'ion phénonium et l'ion benzylique sont tous deux formés à partir de la paire d'ions, mais il

introduit une cause d'erreur si l'on considère que l'ion phénonium provient directement du substrat par assistance du phényle.

Il semble cependant que l'on puisse admettre que le retour interne au niveau des ions secondaires dérivant des tosylates 1 et 2, est très faible et ne modifie pas notablement nos conclusions. Les raisons en sont les suivantes:

L'ion secondaire, très instable est attaqué soit par l'anion TsO^- , soit par l'hydrure H_4 voisin. Ces deux nucléophiles se trouvant à l'intérieur d'une même coquille de solvation au sein de la paire d'ions intimes, les deux réactions sont également rapides par rapport à l'attaque du solvant qui n'intervient pas. La situation est différente au niveau de l'ion phénonium qui réagit soit avec TsO^- , soit avec $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ces réactifs étant l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de la paire d'ions intimes. On peut donc penser que pour l'ion secondaire, la facilité d'attaque de H_4 réduira sensiblement l'importance du retour interne comparativement à celui qui se manifeste pour l'ion phénonium.

De plus, il est admis²⁶ que dans les réactions où un réarrangement facile vers un ion classique plus stable est possible, la migration du groupe voisin supprime ou réduit très fortement le retour interne. On peut donc considérer que le retour interne au niveau de l'ion secondaire est négligeable.

D'autre part, on peut objecter que la plus grande proportion d'ion phénonium à partir de 2 pourrait être la conséquence dans le cadre d'un mécanisme par paires d'ions (cf. Fig. 1 pour 1) d'une stabilité plus grande de cet intermédiaire vis à vis des autres intermédiaires en présence, comparativement à la série octanique. En fait, la déformation du cyclohexane en série bicyclo(4.2.0) octanique résultant de sa jonction-1,2 trans avec un petit cycle est telle que la création de deux centres sp^2 aux carbones C_3 et C_4 diminue la tension du cyclohexane.²⁷ En conséquence, le système (4.2.0) octanique est non seulement plus apte à donner un transfert du phényle à partir de l'ion secondaire (Fig. 2), mais de surcroît, la stabilité de l'ion phénonium par rapport aux autres intermédiaires est plus grande en série (4.2.0) qu'en série (4.4.0).

Ainsi, une augmentation du taux d'ion phénonium à partir de 2 n'est compatible que dans l'hypothèse d'une réaction assistée pour 2 (Fig. 5).

Sens d'ouverture de l'ion phénonium

Les taux d'attaque de l'ion phénonium en C_3 et C_4 par le solvant, reflétés par le partage diaxial-diéquatorial des étheroxydes, sont très différents dans la trifluoroéthanolise des tosylates 1 (58% diax., 42% diéq.) et 2 (83% diax., 17% diéq.).

Les facteurs stériques devraient rendre l'attaque conduisant au composé diaxial prépondérante. A partir de l'ion phénonium, l'étheroxyde diéquatorial est obtenu par une approche du solvant parallèle à la liaison axiale $\text{C}_5\text{-H}_8$, donc défavorisée.

Cependant, les étheroxydes diéquatoriaux sont plus stables que leurs homologues diaxiaux. En série bicyclooctanique trans, les configurations axiales et équatoriales sont beaucoup moins nettes que dans le système bicyclodécannique non déformé.²⁸ En particulier, les substituants équatoriaux en C_3 et C_4 font entre eux un angle dièdre plus grand que dans le système décannique non déformé.⁹ Ceci peut rendre le composé diéquatorial octanique plus stable en minimisant les in-

teractions des groupes phényle et OCH_2CF_3 volumineux et expliquer son pourcentage plus élevé.

Addition nucléophile sur l'ion benzylique tertiaire

On peut assimiler cet ion benzylique à une cyclohexanone et considérer que les règles s'appliquant pour l'addition au carbonyle sont également valables pour le cation.

L'attaque axiale est favorisée lorsque le réactif est petit. Ainsi au cours de la méthanolyse du tosylate bicyclooctanique 1, l'étheroxyde tertiaire à phényle équatorial est majoritaire.⁶

Lorsque le solvant devient plus volumineux, tel $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, l'attaque équatoriale augmente. Le rapport des étheroxydes tertiaires qui était de 3 devient égal à 1.¹

Dans le système bicyclooctanique trans, le dièdre ($\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5$) subit une fermeture provoquée par la jonction-1,2 trans avec un petit cycle. Il a été montré^{18,19} qu'un tel aplatissement favorise l'attaque axiale sur la bicyclooctanone-3. On peut donc s'attendre à ce que, dans un même solvant ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), l'attaque axiale soit moins forte en série décannique qu'en série octanique. Effectivement, l'étheroxyde tertiaire à phényle équatorial 12 se trouve minoritaire dans la trifluoroéthanolise du tosylate 2, et le rapport 12/11 est de 0.5.

ETUDE CINÉTIQUE

La trifluoroéthanolise du tosylate décannique 2 suit une cinétique d'ordre 1, avec une constante de vitesse $k_1 = 1.60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La constante de vitesse observée pour la trifluoroéthanolise du tosylate octannique 1 n'est que légèrement plus élevée avec: $k_1 = 1.87 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Tableau 2).

Des études antérieures^{12a,22} ont montré que pour un même mécanisme ionique Elip (tosylates équatoriaux), les dérivés bicyclooctaniques trans étaient plus réactifs que les dérivés bicyclodécaniques trans. Ainsi, le fait que les vitesses de trifluoroéthanolise des tosylates 1 et 2 soient voisines pourrait être considéré comme une accélération dans le cas du phényl tosylate 2. Cette accélération qui serait environ d'un facteur 3, paraît néanmoins trop faible pour justifier un mécanisme Elip pour le tosylate octannique 1 et une assistance du phényle pour le tosylate décannique 2. Par contre, lorsque le mécanisme est dans les deux séries un processus concerté E2 (tosylates axiaux)^{12a,22} qui implique un parallélisme assez rigoureux des deux liaisons C-OTs_a et C-H_a , on n'observe pas d'accélération pour le composé octanique. Ceci serait en accord avec l'intervention d'un processus d'ionisation assisté par le phényle, pour la trifluoroéthanolise des composés 1 et 2, avec cependant une assistance plus efficace pour le système (4.4.0) qui présente des positions relatives du groupe partant et de l'aromatique plus favorables.

Tableau 2. Etude cinétique comparative de tosylates de structures bicyclo(4.2.0)octanique trans et [4.4.0] décannique trans

	[4.2.0]	[4.4.0]
C_6H_5 (4 ax.), OTs (3 ax.) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 45°C (4 ax.), OTs (3 éq.)	$1.87 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$1.60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
MeOH 45°C	$3.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$1.08 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
(4 ax.), OTs (3 ax.) MeOH 45°C	$6.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$5.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
CH_3 (4 ax.), OTs (3 ax.) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 45°C	$4.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	

La comparaison des vitesses de trifluoroéthanololyse du tosylate bicyclooctanique phénylé 1 et de son homologue méthylé¹ apporte un argument supplémentaire en faveur de cette dernière hypothèse. En effet, la trifluoroéthanololyse du tosylate 1 est accélérée d'un facteur 4. La solvololyse du méthyle tosylate s'effectuant selon un mécanisme par paire d'ions Elip, si celle du composé phénylé impliquait le même processus réactionnel, on devrait s'attendre à une importante diminution de la vitesse pour ce dernier. Les influences inductives des substituants CH₃ et C₆H₅, sont en effet, favorable à l'ionisation dans le cas du méthyle qui peut aussi stabiliser la charge positive par hyperconjugaison, et défavorable dans le cas du phénylé. En outre, pour des substrats encombrés, dans des milieux peu nucléophiles, le caractère ionique de l'état de transition est plus grand et les effets inductifs-hyperconjugatifs exaltés.²¹ Dans ces conditions, l'accélération d'un facteur 4 présentée par le composé phénylé comparativement au composé méthylé, traduit en fait une accélération réelle du tosylate phénylé 1 bien plus considérable, qui aurait pour origine une assistance du phénylé.

Pour que la migration d'un groupe voisin soit rapide, il faut que l'orbitale p vacante du centre déficient en électrons soit coplanaire avec l'orbitale sp³ de la liaison C-R (R = groupe voisin), de façon à donner lieu à un recouvrement d'orbitales maximum dans l'état de transition.²⁹

Il paraît logique d'admettre que l'assistance d'un groupe voisin soit également tributaire du parallélisme des liaisons réagissantes, toute déviation par rapport à la disposition antiparallèle entraînant une augmentation de l'énergie d'activation de la réaction, augmentation qui serait fonction de l'angle entre ces liaisons.

Pour l'élimination bimoléculaire du tosylate octanique diaxial non substitué en milieu tBuOH/tBuOK,^{12b} et pour la trifluoroéthanololyse du tosylate 1, on constate, par comparaison avec la série décanique, une diminution du mécanisme concerté au profit d'un mécanisme par paires d'ions. La barrière d'énergie étant, en série octanique, relativement haute pour les processus concertés, il en résulte une différence d'énergie d'activation assez faible entre ces mécanismes (E2-assistance du phénylé) et le mécanisme non assisté qui devient alors compétitif.

Tout comme on envisage désormais des états de transition variables dans les réactions d'élimination,³⁰ en fonction de la force de l'interaction de la base avec le substrat, les mécanismes E1 et E1cb constituant les extrêmes, il semble qu'il convient en outre pour les réactions concertées (E2, participation d'un groupe voisin) de prendre en considération le parallélisme des liaisons C-H ou C-R avec la liaison C-groupe partant.

CONCLUSION

Les résultats obtenus pour la trifluoroéthanololyse du tosylate décanique trans 2 montrent une augmentation du pourcentage des produits formés à partir de l'ion phénonium, par rapport à ceux obtenus lors de la trifluoroéthanololyse du tosylate bicyclooctanique trans 1. Nous avons montré que ceci ne peut être interprété que dans l'hypothèse d'un processus d'ionisation avec assistance du phénylé pour le tosylate 2 intervenant concurremment à l'ionisation non assistée.

Par ailleurs, la comparaison des constantes de vitesse

de solvololyse de tosylates analogues appartenant aux séries (4.4.0) et (4.2.0), ainsi que la comparaison de la constante de vitesse de trifluoroéthanololyse du tosylate de phényl-4a bicyclo(4.2.0)octyle-3a 1, à celle de son analogue méthylé en 4a, nous ont conduits à envisager également l'intervention d'un processus assisté pour la trifluoroéthanololyse de 1. Cette conclusion est différente de celle à laquelle nous étions parvenus sur la base des seuls résultats de la solvololyse du tosylate 1 dans CF₃CH₂OH. Une accélération d'un facteur 11 du processus s'effectuant par ion phénonium par rapport à celui s'effectuant par cation classique nous avait alors paru insuffisante pour justifier une assistance du phénylé.

Cependant, il semble qu'il faille considérer, outre l'aptitude spécifique d'un groupe voisin R à assister l'ionisation d'une liaison C-groupe partant, la rigueur du parallélisme entre les liaisons C-groupe partant et C-R. En effet, dans le cas du système bicyclooctanique trans déformé où l'angle dièdre R-C₄-C₃-OTs = 161°, le mauvais recouvrement des orbitales entraîne une augmentation de la barrière d'énergie pour les réactions concertées. C'est pourquoi, l'assistance du phénylé est moins importante pour le tosylate 1 que pour le tosylate 2 qui présente l'arrangement antiparallèle idéal.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur un appareil Varian T 60 et ¹³C sur un appareil Varian XL 100, en solution dans CDCl₃. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectrographe de masse Varian CH7. Les chromatogrammes en phase vapeur ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer F11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les points de fusion ont été pris sur un banc Koffler.

Préparation du tosylate de phényl-4a bicyclo(4.4.0)décanyle-3a trans 2

Le phényl-4a bicyclo(4.4.0)décanol-3a est obtenu par réaction du phényl lithium sur l'époxyde correspondant dont la synthèse a été décrite précédemment.³² F = 87°. IR: ν_{OH} = 3610 cm⁻¹, ν_{C-O} = 995 et 1025 cm⁻¹. RMN: δ CH₂C₆H₅ = 3.08 ppm (quad, Γ = 7 Hz), δ CHOH = 4.35 ppm (quad mal résolu, Γ = 5 Hz).

Le tosylate 2 est préparé par réaction du chlorure de p-toluène-sulfonyle sur l'alcool, dans la pyridine à 0° (Tableau 3).

Etude cinétique

Le trifluoroéthanol est purifié par distillation sur un mélange K₂CO₃-MgSO₄ 1-7. En raison de la rapidité de la solvololyse, les prélèvements pour les mesures cinétiques sont effectués à l'aide d'une pipette thermostatée à 45°. La concentration en réactif utilisée est (ROT₀) = 0.05 mol l⁻¹. L'avancement réactionnel est suivi par dosage acidimétrique de l'acide p-toluène-sulfonylé libéré, jusqu'à un pourcentage de réaction de 50%. En effet, au-delà de ce pourcentage, les résultats sont faussés par la précipitation du tosylate diéquatorial 8.

Analyse des produits formés

Pour cette étude, la solvololyse a été effectuée à 45° pendant une durée égale à 10 temps de demi-réaction, (ROT_{0.5}) = 0.13 mol l⁻¹.

Les pourcentages des produits de la réaction sont calculés à partir des chromatogrammes CPV (précision 2% sur la mesure) après traitement du mélange réactionnel selon la méthode utilisée pour la méthanololyse du tosylate 1.⁶

Séparation

Le tosylate diéquatorial 8 insoluble est filtré, lavé, puis séché jusqu'à poids constant. Les autres produits sont séparés par chromatographies sur plaques préparatives. Eluant: pentane 85-benzène 15. Ordre d'éluion des étheroxydes: 12, 9, 11, 10. Les oléfines sont ensuite chromatographiées sur plaques de silice à 10% de AgNO₃. Eluant: pentane 95-éther 5. Ordre d'éluion: 7, 3,

¹Dans le cas du mécanisme S_N2, on estime³¹ que lorsque le facteur d'accélération est supérieur à 10, la réaction s'effectue avec assistance du solvant.

6, 5, 4. Ordre de sortie en CPV(QF1, 150°): 5, 4, 7, 6, 3, 12, 11, 9, 10.

Identification. Caractéristiques spectrales

Les données caractéristiques relatives aux tosylates 2 et 8 sont rapportées dans le Tableau 3.

Les oléfines trop peu abondantes ont été identifiées par comparaison avec des échantillons obtenus par décomposition du tosylate 2 sur colonne de silice. Le tosylate est intimement mélangé à de la silice, puis versé en haut d'une colonne de chromatographie. On laisse en contact une nuit, puis on élue les oléfines au pentane. Ces oléfines sont ensuite séparées sur plaques préparatives à 10% de AgNO₃. Leurs caractéristiques spectroscopiques sont reportées dans le Tableau 4.

L'attribution de la structure 7 à un composé ne présentant pas de proton vinylique a été justifiée par le spectre de masse M = 212 de ce produit.

La structure de l'oléfine 5 a été confirmée par le spectre ¹³C: δ en ppm par rapport au TMS, référence interne, précision Δδ = ± 0.06 ppm. Par off-résonance et découplage sélectif du proton, on peut mettre en évidence la présence d'un seul carbone quaternaire: C₁, et identifier les carbones tertiaires. La plupart des carbones secondaires ont été identifiés. C₁ 42.61 ppm; C₂ 134.15; C₃ 127.69; C₄ 40.82; C₅ 38.28; C₆ 34.95; C_{7 ou 10} (33.23); C_{8 ou 9} (26.62); C_{9 ou 8} (26.96); C_{10 ou 7} (32.89). C₁₇ 146.16; C_{17 et 6 ou 7 et 5} (127.99); C_{17 et 5 ou 2 et 6} (128.33); C₄ 125.75. Les caractéristiques spectroscopiques des étheroxydes sont rapportées dans le Tableau 5. Les étheroxydes 9, 10 et 11 ont été caractérisés par

leurs spectres RMN, qui sont semblables à ceux des composés analogues en série bicyclooctanique trans. La structure 12 a été attribuée à un produit obtenu en très faible quantité, présentant les mêmes caractéristiques chromatographiques (plaques préparatives, CPV) que celles de l'étheroxyde tertiaire à phényle équatorial: phényl-3e trifluoroéthoxy-3a bicyclo(4.2.0)octane.



Stabilité de l'oléfine 5

Un mélange d'oléfines-2,3 5 et -3,4 3 a été placé dans les conditions de la solvolysse: solution 0.013 mol l⁻¹ dans le trifluoroéthanol (10% des produits formés), 0.53 mol l⁻¹ en pyridine, 0.13 mol l⁻¹ en acide paratoluènesulfonique. Ce mélange est porté à 45° pendant le temps de réaction utilisé pour l'analyse des produits formés. Le rapport des oléfines 3/5 reste constant. L'adjonction d'une référence interne, le docosane, permet de confirmer la stabilité de chaque oléfine dans les conditions de la trifluoroéthanolysse.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Laureillard, D. Lichtleuchter et E. Casadevall, *Tetrahedron* 33, 2527 (1977).
²C. J. Kim et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4289 (1969);
³H. C. Brown, C. J. Kim, C. J. Lancelot et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* 92, 5244 (1970);
⁴H. C. Brown et C. J. Kim, *Ibid.* 93, 5765 (1971).
⁵P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K.M. Lam et C. J. Lancelot, *Ibid.* 92, 2542 (1970).
⁶Références 2-4 de Réf. 1.

Tableau 3. Etude spectroscopique des tosylates

Tosylates	°C	IR ν _{SO₂} en cm ⁻¹	RMN (δ en ppm, Γ° en Hz)		
			C ₆ H ₄ -CH ₃		
C ₆ H ₅ OTs, 2	98°C	1170, 1185, 1345	sing δ = 2.40	mult δ = 5.01, Γ = 6	mult δ = 3.20, Γ = 8
C ₆ H ₅ OTs, 8	171°C + décomp.	1170, 1185, 1350	sing δ = 2.36	mult δ = 4.54, Γ = 22	mult δ = 2.68, Γ = 22

*Γ = largeur à mi-hauteur.

Tableau 4. Etude des oléfines par RMN (δ en ppm, Γ, J en Hz)


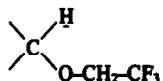

Oléfines	H ₂	H ₃	
Δ-3,4 3		δ = 6.04 mult Γ = 9	
Δ-2,3 C ₆ H ₅ équ. 4		δ = 5.61 sing	δ = 3.48 mult Γ = 25
Δ-2,3 C ₆ H ₅ axial 5	δ = 5.64 doublet J = 10	δ = 5.66 doublet J = 10	δ = 3.48 mult Γ = 10
Δ-2,3 conjuguée 6	δ = 5.86 doublet		
Δ-1,6 tétrasubst. 7		Pas de H vinylique	δ = 2.75 mult Γ = 26

Tableau 5. Etude spectroscopique des étheroxydes par ¹H RMN (δ en ppm, Γ, J en Hz)

Etheroxydes			O-CH ₂ -CF ₃	C ₆ H ₅
C ₆ H ₅ OCH ₂ CF ₃ , 9	δ = 3.99 mult Γ = 7	δ = 3.21 mult Γ = 8	δ = 3.86 quadr J = 9	δ = 7.26 sing
C ₆ H ₅ OCH ₂ CF ₃ , 10	δ = 3.43 mult	δ ~ 2.6 mult	δ = 3.35 quadr J = 9	δ = 7.22 sing
(C ₆ H ₅ OCH ₂ CF ₃) ₂ om. ^a 11		confondu avec protons des cycles.	δ = 3.32 quadr J = 9	δ = 7.40 massif Γ = 5

^a2H des cycles sortent à 2.35 ppm sous forme de doublet.

- ⁵F. L. Schadt, T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7667 (1976).
- ⁶J. Laureillard, E. Casadevall et A. Casadevall, *Tétrahedron* **35**, 1633 (1979).
- ^{7a}V. J. Shiner, Jr. et R. C. Seib, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 862 (1976); ^{7b}J. J. Dannenberg, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **14**, 641 (1975).
- ⁸E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 229. McGraw-Hill, New York (1962).
- ⁹A. Casadevall, E. Casadevall et M. Moner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2010** (1972).
- ^{10a}C. Cabestaing et E. Casadevall, résultats non publiés; ^{10b}A. Spelbos, F. C. Mijlhoff, W. H. Bakker, R. Baden et L. van Den Eden, *J. Mol. Str.* **38**, 155 (1977).
- ¹¹C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Tétrahedron* **31**, 579 (1975).
- ^{12a}C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3912** (1972); ^{12b}C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Ibid.* **3921** (1972).
- ¹³H. J. Schaeffer et C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 124 (1956).
- ¹⁴S. I. Murahashi et I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1884 (1968).
- ¹⁵C. J. Kim et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5051 (1972).
- ¹⁶D. C. Kleinfelter, E. S. Trent, J. E. Mallory, T. E. Dye et J. H. Long, *J. Org. Chem.* **38**, 4127 (1973).
- ^{17a}H. C. Brown et C. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5765 (1971); ^{17b}H. C. Brown, R. Bernheimer et K. J. Morgan, *Ibid.* **87**, 1280 (1965); ^{17c}H. C. Brown et P. v. R. Schleyer, *The Nonclassical Ion Problem*, Chap. 3. Plenum Press, New York (1977).
- ¹⁸E. Casadevall et Y. Pouet, *Tétrahedron Letters* **2841** (1976).
- ¹⁹J. Huet, Y. Maroni-Barnaud et N. Trong Anh, *Ibid.* **159** (1976).
- ^{20a}J. W. Powell et M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **412** (1960); ^{20b}J. W. Powell et M. C. Whiting, *Tétrahedron* **12**, 163 et 168 (1961).
- ²¹T. W. Bentley, S. H. Liggero, M. A. Imhoff et P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1971 (1974).
- ²²D. Brunel, A. Casadevall, E. Casadevall et C. Largeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1325** (1973).
- ^{23a}A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, p. 143. McGraw-Hill, New York (1962); ^{23b}J. E. Nordlander et T. J. McCrary, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5133 (1972); ^{23c}J. B. Lambert, G. J. Putz et C. E. Mixan, *Ibid.* **94**, 5132 (1972); ^{23d}J. B. Lambert et G. J. Putz, *Ibid.* **95**, 6313 (1973).
- ²⁴N. C. G. Campbell, D. M. Muir, R. R. Hill, J. H. Parish, R. M. Southam et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. B* **355** (1968).
- ^{25a}M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen et J. Rosenfeld, *Accounts Chem. Res.* **6**, 53 (1973); ^{25b}C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2711** (1972); ^{25c}D. Bethell et V. Gold, *Carbonium Ions: An Introduction*, p. 205. Academic Press, New York (1967); ^{25d}D. M. Brouwer et H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **9**, 225 (1972).
- ^{26a}R. A. Snee et J. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6031 (1969); ^{26b}V. J. Shiner et W. Dowd, *Ibid.* **91**, 6528 (1969); ^{26c}V. J. Shiner, R. D. Fisher et W. Dowd, *Ibid.* **91**, 7748 (1969); ^{26d}W. M. Schubert et W. L. Henson, *Ibid.* **93**, 6299 (1971).
- ²⁷A. P. Krapcho et R. G. Johanson, *J. Org. Chem.* **36**, 146 (1971).
- ²⁸A. Aumelas, A. Casadevall, E. Casadevall et C. Largeau, *Tétrahedron* **30**, 3897 (1974).
- ^{29a}P. v. R. Schleyer, L. K. M. Lam, D. J. Raber, J. L. Fry, M. A. Mc Kervey, J. R. Alford, G. D. Cuddy, V. G. Keizer, H. W. Geluk et J. L. M. A. Schlatmann, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5246 (1970); ^{29b}D. M. Brouwer et H. Hogeveen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 211 (1970).
- ³⁰W. H. Saunders et A. F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, p. 48. Wiley, New York (1973).
- ³¹T. W. Bentley et P. v. R. Schleyer, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15**, 1 (1977).
- ³²L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2950** (1968).