

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

TRIFLUOROÉTHANOLYSE DU PHÉNYL-4a ET DU MÉTHYL-4a TOSYLOXY-3a BICYCLO (4.2.0) OCTANE TRANS.† MISE EN ÉVIDENCE D'UNE RÉACTION D'ÉLIMINATION À PARTIR D'UN ION PHÉNONIUM

J. LAUREILLARD, D. LICHTLEUCHTER et E. CASADEVALL*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire Associé au CNRS No. 161, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 2 November 1976; Received in UK for publication 27 January 1977)

Résumé—L'étude cinétique et les produits formés au cours de la trifluoroéthanololyse du phényl-4a tosyloxy-3a bicyclo (4.2.0) octane trans 1 et du méthyl-4a tosyloxy-3a bicyclo (4.2.0) octane trans 1' sont rapportés. Comme la méthanolyse, cette réaction s'effectue selon un processus E₁(ip). Cependant, les cations secondaires premiers formés se transposent avant de réagir, par migration d'hydrure pour 1 et 1', et du phényle pour 1. Les produits de la réaction résultent de l'attaque basique et nucléophile du solvant ou du groupe partant sur les ions tertiaires, et sur l'ion phénonium pour 1. La caractérisation d'une oléfine transposée (avec le phényle équatorial) montre qu'une élimination se produit à partir de l'ion phénonium. Un mécanisme est proposé pour cette réaction.

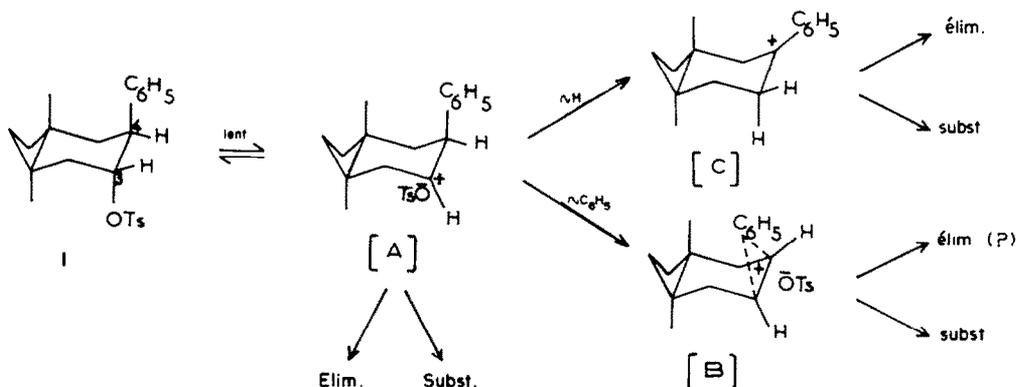
Abstract—Rate constants and reaction products for trifluoroethanolysis of transfused 4a-phenyl 3a-tosyloxy bicyclo (4.2.0) octane 1 and 4a-methyl 3a-tosyloxy bicyclo(4.2.0) octane 1' are reported. As for methanolysis, this reaction occurs through the E₁(ip) process. Nevertheless, first-formed secondary cations are rearranged before reacting, by hydride migration for 1 and 1', and phenyl migration for 1. Reaction products result from solvent or leaving group basic and nucleophilic attack on tertiary ions, and phenonium ion for 1. Elimination via phenonium ion has been established by the characterisation of a rearranged olefin (with equatorial phenyl). A mechanism for this elimination reaction is proposed.

Au cours de travaux antérieurs, il a été montré que la réaction du tosylate de phényl-4a bicyclo (4.2.0) octyle-3a trans 1 dans les milieux MeO⁻/MeOH, s'effectue suivant un mécanisme par paires d'ions.¹ L'hétérolyse de la liaison C₃-OTs constitue l'étape lente; les produits résultent de plusieurs réactions rapides compétitives, postérieures à l'ionisation: migration d'hydrure H₁, donnant le carbocation tertiaire, migration du phényle conduisant à un ion phénonium, substitution et élimination à partir des trois types d'ions en présence: ion secondaire classique (A), ion tertiaire transposé (C), ion phénonium (B) (Schéma 1).

Le méthanol, bon nucléophile, est un solvant peu propice à des réactions de transposition. Par contre, les alcools fluorés, en raison de leur fort pouvoir ionisant²⁻⁴ et de leur faible nucléophilie,⁵ sont des solvants de choix pour l'étude de mécanismes de réarrangement. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la solvololyse du tosylate 1 dans le trifluoroéthanol, plus apte que le méthanol à provoquer l'ionisation du substrat covalent (Y = 1.045, alors que Y = -1.09 pour MeOH)² mais surtout beaucoup moins nucléophile. Dans ces conditions on pouvait espérer favoriser les transpositions du cation secondaire premier formé, au détriment de ses réactions avec le solvant et confirmer en quelque sorte les résultats de la méthanolyse.

D'après certains auteurs,^{5,6} l'ion phénonium serait spécialement stabilisé par le trifluoroéthanol, aussi était-il

†Tout au cours de ce mémoire le suffixe "trans" qualifie la jonction des cycles.



Schema 1. Espèces intermédiaires intervenant dans la méthanolyse du phényl tosylate 1.

intéressant d'étudier comparativement le comportement dans ce même solvant du méthyl tosylate 1' pour lequel le substituant en β du groupe partant est moins mobile que le phényle.

IDENTIFICATION DES PRODUCTS FORMES

Trifluoroéthanolyse et action de $CF_3CH_2O^-Na^+$ / CF_3CH_2OH sur le phényl tosylate 1

Par analogie avec la méthanolyse du phényl tosylate diaxial 1, on pouvait penser obtenir le phényl-4 bicyclo (4.2.0) octène-3,4 trans 3 et le phényl-4a bicyclo (4.2.0) octène-2,3 trans 4. En fait, c'est l'oléfine-2,3, dont le phényle est équatorial 5 qui se forme lors de la trifluoroéthanolyse, alors que le composé 4 n'est pas observé. On imagine mal, à priori, comment 5 peut provenir d'une élimination syn ou anti à partir de 1. Ceci pose un problème mécanistique que nous avons examiné.

La synthèse des oléfines 3, 4 et 5 (Schéma 2) a été effectuée précédemment¹ et il a été vérifié que ces oléfines étaient stables dans les conditions expérimentales utilisées.

Les produits de substitution de la trifluoroéthanolyse du phényl tosylate diaxial 1 peuvent être les phényl-4 trifluoroéthoxy-3 et -4 bicyclo (4.2.0) octanes trans épimères dont les formules sont rassemblées dans le Schéma 3 ($R = C_6H_5$).

Ce sont les composés de substitution trifluoroéthoxy de même configuration que les étheroxydes méthoxy isomères obtenus lors de la méthanolyse du phényl tosylate 1.

Ces étheroxydes n'ont pas pu être préparés car l'iodure de trifluoro-2,2,2 éthyle dont l'action sur les

alcools correspondants, en présence d'oxyde d'argent, devrait conduire aux étheroxydes de même configuration (attaque électrophile de $CF_3CH_2^+$ sur l'hydroxyle) n'a pas pu être synthétisé.

Les produits de substitution obtenus ont donc été identifiés, après isolement du mélange réactionnel par chromatographie sur plaques préparatives, par analogie entre leurs caractéristiques spectroscopiques et chromatographiques et celles des étheroxydes méthoxy correspondants.

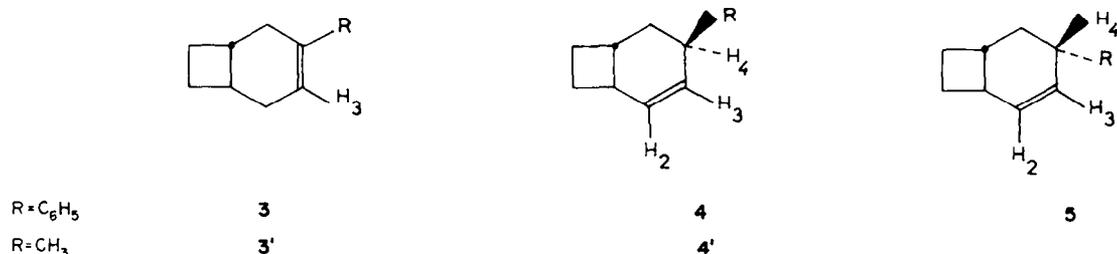
Nous avons observé que les étheroxydes pour lesquels le groupe trifluoroéthoxy est tertiaire (8 et 9) ne sont pas stables en milieu solvolytique non tamponné et donnent l'oléfine-3,4 3 (voir Tableau 1) les autres étheroxydes étant stables dans ces conditions. Aussi avons-nous effectué l'étude des produits formés par trifluoroéthanolyse en présence d'un tampon: (pyridine) = 3 (ROTs).

L'attaque nucléophile de l'ion TsO^- (groupe partant) sur l'ion phénonium¹ conduit au phényl-4a tosyloxy-3a bicyclo (4.2.0) octane trans, réactif de départ 1 et au tosylate transposé phényl-4e tosyloxy-3e bicyclo (4.2.0) octane trans 2.

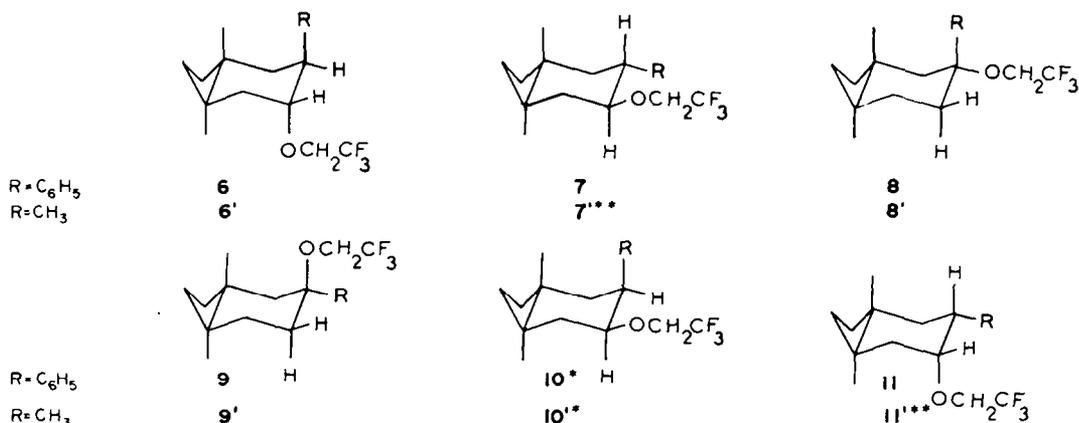
Trifluoroéthanolyse du méthyl tosylate diaxial 1'

La réaction d'élimination du méthyl tosylate diaxial 1' peut conduire au méthyl-4 bicyclo (4.2.0) octène-3,4 trans 3' et au méthyl-4a bicyclo (4.2.0) octène-2,3 trans 4' (Schéma 2). La synthèse de ces oléfines a été effectuée précédemment.⁷

Les produits de substitution du méthyl tosylate diaxial 1' dans le trifluoroéthanol peuvent être⁷ les méthyl-4



Schema 2.



Schema 3. Etheroxydes susceptibles de se former par réactions de 1 ($R = C_6H_5$) et 1' ($R = CH_3$) dans les milieux $CF_3CH_2O^-Na^+/CF_3CH_2OH$.

*D'après Dannenberg⁶ dans l'acide trifluoroacétique, le composé d'inversion ne se formerait pas en raison d'une solvation du cation par CF_3 (cinétiquement favorisée par rapport à la solvation par $COOH$) du côté opposé à celui du groupe partant.

**Les étheroxydes 7' et 11' sont les produits de substitution sur l'ion résultant de la migration du méthyle.

trifluoroéthoxy-3 et -4 bicyclo (4.2.0) octanes trans épimères dont les formules sont rassemblées dans le Schéma III (R = CH₃).

Pour les raisons invoquées précédemment pour les dérivés phénylés ces étheroxydes de référence n'ont pu être préparés stéréosélectivement. Les deux produits de substitution les plus abondants ont été séparés. Leurs spectres RMN indiquent une structure où le groupe trifluoroéthoxy est tertiaire: singulet pour le signal du méthyle et absence de proton au pied de OCH₂CF₃ (8' et 9').

RESULTATS ET DISCUSSION DES MECANISMES

Les solvolyses ont été effectuées à 45°C, pendant une durée égale à 10 temps de demi-réaction. Les pourcentages des produits de la réaction sont calculés à partir des chromatogrammes en phase vapeur.

Trifluoroéthanololyse et action de CF₃CH₂O⁻Na⁺ sur le phényl tosylate 1

L'étude cinétique de la trifluoroéthanololyse du phényl tosylate 1 a été réalisée par dosage de l'acide paratoluène sulfonique formé. On observe que la réaction suit un ordre 1, avec une constante de vitesse, k₁ =

1.87 × 10⁻⁴ s⁻¹. On note une nette accélération par rapport aux vitesses observées dans le méthanol¹ (k₁ = 2.6 × 10⁻⁶ s⁻¹). Ceci peut être principalement attribué au fort pouvoir ionisant de CF₃CH₂OH qui facilite la rupture de la liaison C₃-OTs (étape lente).

Les résultats de l'analyse des produits formés sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. L'examen de ces tableaux permet d'observer, comme lors de la méthanololyse,¹ la présence de produits de transposition d'écoulant soit de la migration du phényle, soit de la migration de l'hydrure β tertiaire. Deux résultats nouveaux sont cependant remarquables: la présence de l'oléfine-2,3 à phényle équatorial et l'absence de produits ne pouvant dériver que du cation secondaire (A): l'oléfine-2,3 à phényle axial 4 et l'étheroxyde d'inversion 10. L'ensemble de ces données expérimentales et celles rapportées par ailleurs pour la méthanololyse nous ont permis d'établir le processus réactionnel représenté par le Schéma 4.

La caractérisation d'une quantité importante de tosylate diéquatorial 2 provenant de l'attaque du groupe partant TsO⁻ sur l'ion phénonium par retour interne, montre que dans le trifluoroéthanol, comme dans le méthanol, les réactions à partir des ions (A) et (B)

Tableau 1. Pourcentage de produits formés au cours de la trifluoroéthanololyse et de l'action de CF₃CH₂O⁻Na⁺ sur le phényl tosylate 1

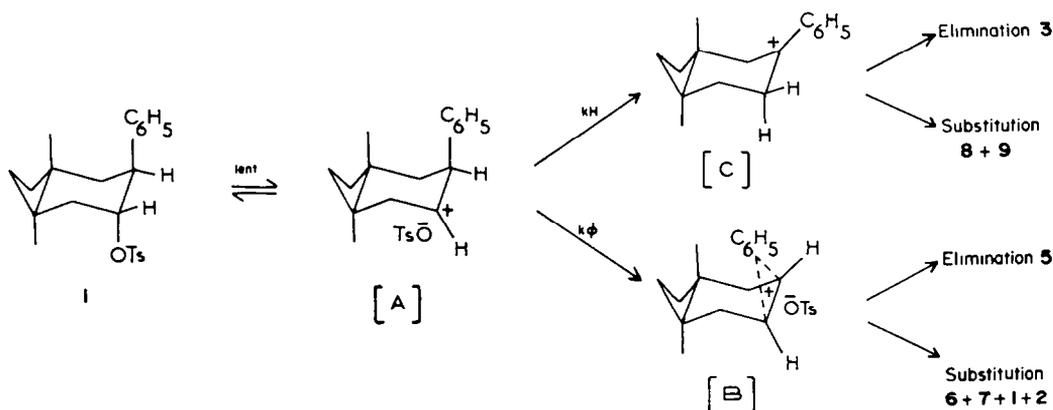
Produits formés	(1) = 0.0503 M	(1) = 0.128 M (pyridine) = 0.42 M	(1) = 0.0502 M (CF ₃ CH ₂ O ⁻) = 0.065 M
		85% subst.—15% élim.	90% subst.—10% élim.
Oléfine-2,3 5	3	3	3
Oléfine-3,4 3	12	7	10
Etheroxyde tertiaire (8 ou 9)		2.5	2
Etheroxyde tertiaire (9 ou 8)		2.5	2
C ₆ H _{5c} -OCH ₂ CF ₃ 7	23	19	21
C ₆ H _{5a} -OCH ₂ CF ₃ 6	30	26	29
C ₆ H _{5c} -OTs _c 2	32	40	26
C ₆ H _{5c} -OH _c			3.3
C ₆ H _{5a} -OH _a			3.7

Tableau 2. Pourcentage de produits formés respectivement à partir des ions (B) et (C) au cours de la trifluoroéthanololyse et de l'action de CF₃CH₂O⁻Na⁺ sur le phényl tosylate 1

Produits formés	(1) = 0.0503 M			(1) = 0.128 M (pyridine) = 0.42 M			(1) = 0.0502 M (CF ₃ CH ₂ O ⁻) = 0.065 M		
	†Ouverture ion phén.	‡(B) 88%	(C) 12%	Ouverture ion phén.	(B) 88%	(C) 12%	Ouverture ion phén.	(B) 86%	(C) 14%
Oléfine-2,3 5		4			4			4.5	
Oléfine-3,4 3			100			58			69
Etheroxyde tertiaire (8 ou 9)						21			15.5
Etheroxyde tertiaire (9 ou 8)						21			15.5
C ₆ H _{5c} -OCH ₂ CF ₃ 7	43	26		42	21.5		42	24	
C ₆ H _{5a} -OCH ₂ CF ₃ 6	57	34		58	29.5		58	33	
C ₆ H _{5c} -OTs _c 2		36			45			30	
C ₆ H _{5c} -OH _c							47	4	
C ₆ H _{5a} -OH _a							53	4.5	

†Dans cette colonne sont reportés les pourcentages d'attaque de l'ion phénonium en C₃ (conduisant au composé diaxial) et en C₂ (conduisant au composé diéquatorial) pour un nucléophile donné.

‡Dans les colonnes (B) et (C) sont rassemblés les pourcentages relatifs des produits issus d'une part de l'ion phénonium (B) (88% des produits totaux), résultant de la migration du phényle, d'autre part de l'ion tertiaire (C) (12% des produits totaux) résultant de la migration de l'hydrure.



Schema 4. Espèces intermédiaires intervenant dans la trifluoroéthanolise du phényl tosylate 1.

s'effectuent au sein d'une paire d'ions plutôt qu'à partir d'ions libres. On voit que l'ion secondaire (A) formé par hétérolyse de la liaison C₃-OTs se transpose concurrentement en ion phénonium (B) et en ion benzylique (C) avant de réagir avec le solvant.

Un examen des énergies libres d'activation mises en jeu dans les états de transition relatifs aux réactions auxquelles peut donner lieu l'ion secondaire (A) lors de la solvolysse de 1 dans MeOH d'une part, et dans CF₃CH₂OH d'autre part, permet d'interpréter les différences qui se manifestent dans ces deux solvants.

Dès que la liaison avec le groupe partant est rompue, il y a compétition entre les réactions de substitution et d'élimination sur l'ion (A) ainsi formé, et les réactions de migration du phényle ou de l'hydrogène conduisant aux ions transposés (B) et (C). Or, les états de transition conduisant aux produits de substitution ou d'élimination nécessitent une énergie d'activation plus grande dans CF₃CH₂OH, solvant peu nucléophile et peu basique, que dans MeOH. Par ailleurs, les ions transposés (B) et (C) où la charge est diffuse et délocalisée dans le phényle seraient, d'après certains auteurs^{5,6} stabilisés par le trifluoroéthanol. Ceci pourrait entraîner dans ce solvant un abaissement du niveau d'énergie des états de transition correspondant à leur formation. Il découle de ces différents effets, que l'attaque du solvant sur le cation secondaire (A) concurrente des réactions de transposition dans MeOH, ne l'est plus dans CF₃CH₂OH.

Comme pour la réaction de méthanolyse il est possible de montrer que l'ionisation de la liaison C-OTs conduit à l'ion (A) et à partir de cet ion à l'ion phénonium sans assistance du phényle. On peut en effet calculer le rapport des vitesses de migration de H₄(k_H) et de C₆H₅(k_φ) du fait qu'aucun produit n'est commun aux deux voies (Schéma 4) et que le retour à l'ion secondaire (A) ne peut être que très faible. La migration de l'hydrure conduit aux produits 3, 8 et 9, ce qui correspond à 12% des produits de la réaction et la migration du phényle conduit aux produits 5, 6, 7, 2 et 1, ce qui correspond à 88% des produits de la réaction, plus 40% environ de retour interne vers le réactif 1, si l'on admet que les taux d'attaque du nucléophile aux carbones C₃ et C₄ de l'ion phénonium sont sensiblement les mêmes (Tableau 2) pour CF₃CH₂OH, CF₃CH₂O⁻, H₂O (voir plus loin dans le texte) et TsO⁻. Ceci entraîne: k_φ/k_H = 128/12 ≈ 11. Or, aucun mécanisme d'assistance ne peut intervenir au

cours du processus qui implique la migration de H₄ équatorial.[†] Par conséquent, la faible valeur du rapport k_φ/k_H constitue une preuve de la non intervention du mécanisme d'assistance du phényle. En effet, le processus concerté d'assistance du phényle serait seulement accéléré d'un facteur 11 par rapport à l'ionisation classique du tosylate 1 en ion secondaire (A), (destabilisé par l'effet inductif attracteur du phényle en β) précurseur de (C). La valeur ainsi trouvée pour k_φ/k_H peut être rapprochée de la valeur maximum égale à 7.3 rapportée dans la littérature pour ce même rapport à partir d'ions classiques provenant d'un même substrat (8). Cependant, il s'agit dans ce cas d'un composé linéaire. A partir de l'ion cyclique (A) la migration de C₆H₅, qui présente un arrangement trans diaxial avec le groupe partant, est certainement plus aisée que celle de l'hydrogène H₄ équatorial, en position cis par rapport à OTs. Ceci pourrait rendre compte de la valeur plus élevée du rapport k_φ/k_H obtenu ici.

Réactions sur l'ion benzylique (C). L'oléfine conjuguée 3 provient d'une élimination et les étheroxydes tertiaires 8 et 9 d'une substitution sur l'ion transposé (C). Ces produits se forment à partir de l'ion tertiaire libre stabilisé par délocalisation de la charge sur le phényle et non pas au cours de la migration de l'hydrure comme dans le cas de la méthanolyse,¹ puisque les étheroxydes tertiaires épimères sont ici obtenus en quantités égales. Dans le trifluoroéthanol, peu nucléophile, l'énergie nécessaire à la substitution est plus importante que dans le méthanol, la réaction ne s'effectuerait donc qu'après migration totale de l'hydrogène H₄. Au cours de la trifluoroéthanolise, on observe à partir de l'ion (C) une plus grande quantité de produit d'élimination 3 (7%) que de produits de substitution 8 et 9 (5%). Ceci peut être dû à la grande stabilité de l'oléfine conjuguée 3, alors que les étheroxydes tertiaires sont plutôt destabilisés par effet stérique. On constate que le taux d'élimination est plus élevé dans le trifluoroéthanol que dans le méthanol, ce qui est en accord avec les données de la littérature.²

Le rapport élimination/substitution augmente légèrement lorsque la réaction est effectuée en présence de trifluoroéthylate de sodium, sans doute en raison de la possibilité d'arrachement des 2 hydrogènes en C₃ par CF₃CH₂O⁻. En milieu solvolytique, l'espèce basique agissante TsO⁻ se trouve du même côté de la molécule que le groupe tosylé dans le réactif covalent et peut seulement éliminer l'hydrogène H₃ axial (celui qui a migré à partir de C₄).

[†]Une assistance par H⁻ n'est pas possible puisque H₄ est cis par rapport au groupe partant.

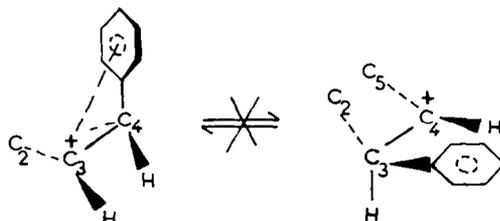
Réactions sur l'ion phénonium (B). La formation d'alcools au cours de l'essai effectué en présence de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ s'explique par la présence accidentelle de traces d'eau dans le milieu réactionnel.[†] En dépit de la très faible proportion d'eau, les alcools sont formés en quantité non négligeable car l'eau solvate les cations de préférence à TFE, moins polaire.¹⁰ L'ouverture de l'ion phénonium par attaque de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ n'est pas modifiée par la présence d'eau (même partage entre le composé diaxial 58% et le composé diéquatorial 42% que lors de la trifluoroéthanololyse). Le sens d'ouverture est sensiblement le même lorsque c'est l'eau qui intervient en tant que nucléophile (proportions voisines d'alcools et d'étheroxydes de même configuration). Si on suppose donc que l'orientation de l'ouverture de l'ion ponté (B) reste la même quel que soit le nucléophile, on peut donc penser que pour le retour interne, l'attaque du groupe partant TsO^- redonnera, comme nous l'avons indiqué précédemment, le réactif **1** dans des proportions voisines de celles du composé diéquatorial **2** caractérisé. Sur cette base, on peut calculer que le rapport (retour interne/étheroxydes) est de l'ordre de $95/45 = 2.1$ pour la solvololyse tamponnée‡ et de $62/50 = 1.2$ en présence de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$. La variation de ce rapport traduit une modification des taux relatifs d'attaque de l'ion phénonium liée à la force du nucléophile: TsO^- , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$. Les ions (et plus particulièrement peut-être l'ion phénonium^{5,6}) stabilisés par le trifluoroéthanol, seraient plus sélectifs envers les nucléophiles en présence. Ce phénomène n'était pas observé dans le méthanol,⁴ où les ions instables réagissaient dans les mêmes proportions en milieu solvolytique et en présence de la base conjuguée, bien que dans ce cas, la différence de nucléophilie entre MeOH et MeO^- soit plus importante qu'entre $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

A partir du tosylate diaxial, la présence d'oléfine-2,3 à phényle équatorial **5** ne semble pouvoir s'interpréter que sur la base d'une élimination à partir de l'ion phénonium (B). Bien qu'un mécanisme détaillé n'ait pas été proposé, ce type d'interprétation avait été avancé par Winstein¹² pour expliquer la formation de traces d'oléfine terminale (0.3%) à côté de l'acétate thréo racémique de même configuration que le réactif, lors de l'acétolyse du brosylate de p-anisyl-3 butyle-2.

Il est a priori possible d'envisager d'autres intermédiaires comme responsables de la formation de l'oléfine **5**. On peut proposer en premier lieu des cations pontés π dissymétriques rapidement équilibrés, analogues à ceux invoqués par Brown¹³ pour justifier la présence du phényl-3 cyclopentène racémique formé au cours de l'acétolyse du tosylate de phényl-2 cyclopentyle optiquement actif. On peut penser en second lieu à un cation secondaire à phényle équatorial§ en équilibre avec le cation (A) à phényle axial dont il dériverait par

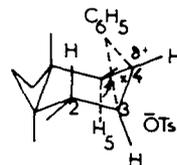
migration du phényle de C_4 en C_3 , ou encore à ce même cation secondaire qui proviendrait de la solvololyse du tosylate diéquatorial **2** lui-même formé à partir de l'ion (B). Ces deux éventualités ne tiennent cependant pas devant une analyse plus approfondie.

Pour la première, en effet, en raison de la rigidité de la molécule, une liaison π avec le centre positif en β n'est plus possible lorsque le phényle est équatorial (Schéma 5).



Schema 5.

Pour la seconde, si l'on considère le rapport élimination/substitution = 1.4 pour les produits qui dérivent de l'ion benzylique, on est amené à admettre que l'ion réarrangé classique avec la charge en C_4 et le phényle équatorial en C_3 qui conduirait à l'oléfine **5**, devrait également donner lieu à une substitution sur les deux faces de la molécule, entraînant la formation des étheroxydes **7** et **11**. Le composé **11** ayant le phényle équatorial et le groupe trifluoroéthoxy axial n'a pas été caractérisé dans les produits formés. Cependant, cet étheroxyde n'ayant pas été synthétisé, il est difficile de conclure ou non à son absence. Néanmoins, lorsque la réaction est effectuée en présence d'alcoolate et de traces d'eau, on devrait observer l'alcool $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}$ correspondant à l'attaque nucléophile de l'eau. Or, cet alcool n'a pas été caractérisé dans les produits de la réaction. En outre, l'absence de l'oléfine **4** à phényle axial et de l'étheroxyde **10** ayant le phényle axial et le groupe trifluoroéthoxy équatorial qui pourraient se former à partir de l'ion (A), constitue une preuve indirecte de la non intervention d'un mécanisme mettant en jeu un équilibre entre deux ions classiques. C'est pourquoi nous sommes arrivés à la conclusion que seul l'ion phénonium (B) est l'intermédiaire qui est à l'origine de l'oléfine **5**. On peut imaginer que le déplacement électronique initié par la charge partielle positive sur le carbone C_4 s'effectue selon le processus représenté sur le Schéma 6, la base intervenant pour faciliter la coupure de la liaison $\text{C}_5\text{-H}$.



Schema 6. Mécanisme de formation de l'oléfine-2,3 à phényle équatorial **5** à partir de l'ion phénonium (B) au cours de la trifluoroéthanololyse.

Cette réaction aurait une stéréochimie très proche de celle le plus généralement observée pour les éliminations dans les systèmes cycliques (groupe partant et hydrogène éliminés trans diaxiaux) si l'on considère que le groupe phényle occupe ici la place du groupe partant.

Il convient de souligner que seule l'oléfine **5** se forme quelle que soit la nature de l'espèce qui arrache le

[†]L'eau moins acide que le trifluoroéthanol ($\text{p}K_a = 12.37$)⁹ ne déplace pas l'alcoolate pour donner de la soude.

[‡]La valeur obtenue pour le retour interne dans la solvololyse tamponnée est légèrement fautive par excès, car la concentration initiale en réactif est alors supérieure à la concentration habituellement utilisée.¹¹ Cependant, pour la trifluoroéthanololyse non tamponnée, ce rapport, quoique diminué par la décomposition du tosylate diéquatorial **2** formé par l'acide p-toluène sulfonique libéré,¹ reste supérieur $75/53 = 1.4$ à celui obtenu en milieu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

[§]En raison de la position équatoriale du groupe phényle, cet intermédiaire serait plus stable que (A).

proton: TsO^- pour la trifluoroéthanololyse, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ en présence de trifluoroéthylate de sodium. Dans le premier cas, il est normal que l'hydrogène axial H_3 qui se trouve du même côté de la molécule que le groupe partant soit éliminé préférentiellement. En présence de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, l'espèce basique pourrait aussi bien attaquer les hydrogènes sur le C_2 que sur le C_3 . L'élimination aux dépens des hydrogènes sur le C_2 conduirait alors à l'oléfine 4 à phényle axial. Or, ce composé n'a pas été mis en évidence dans les produits de la réaction. Sa formation à partir de l'ion phénonium (B) paraît cependant beaucoup moins favorisée sur le plan de la stéréochimie que celle de l'oléfine 5 (Schéma 6), c'est pourquoi il est assez logique que le changement de base n'entraîne pas de modification de la nature du produit d'élimination. Bien au contraire, l'absence d'oléfine 4 constitue, nous semble-t-il, une preuve indirecte du mécanisme d'élimination à partir de l'ion (B) conduisant à l'oléfine 5.

Trifluoroéthanololyse du méthyl tosylate 1'. L'étude cinétique montre que la réaction suit un ordre 1, avec une constante de vitesse $k_1 = 4.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La nature et les pourcentages des produits de la réaction sont rapportés dans le Tableau 3.

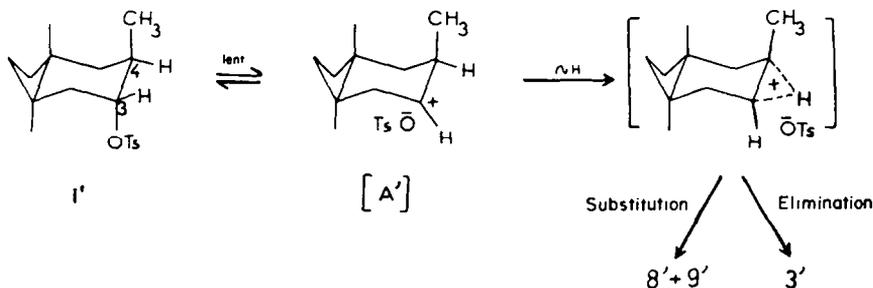
Tableau 3. Trifluoroéthanololyse du méthyl tosylate 1'

Produits formés	(1') = 0.05 M, (pyridine) = 0.1 M		
	% substitution 20%	% élimination 80%	% global
Oléfine-3,4 3'		100	80
Oléfine-2,3 4'		trace	trace
Étheroxyde tertiaire 9'	66		13
Étheroxyde tertiaire 8'	23		5
Non identifié†	11		2

†Deux produits de substitution en quantités égales.

Les résultats de ce tableau montrent que les produits issus spécifiquement du cation secondaire (A') (oléfine-2,3 4' et étheroxyde d'inversion) ne sont pas observés. Ainsi tous les composés identifiés (98% des produits formés)† proviennent de la migration de H_4 équatorial. Ceci permet d'établir le processus réactionnel représenté sur le Schéma 7.

†Les deux produits de substitution minoritaires obtenus en quantités égales et non identifiés résultent peut-être de la migration du méthyle axial. Cette transposition conduirait à un autre cation secondaire, légèrement plus stable que (A') puisque le méthyle serait alors en position équatoriale.



Schema 7. Espèces intermédiaires intervenant dans la trifluoroéthanololyse du méthyl tosylate 1'.

Les proportions inégales des deux étheroxydes tertiaires semblent indiquer que la substitution s'effectue avant que la migration d'hydrure soit achevée, la gêne stérique pour l'attaque du solvant en C_4 étant plus grande du côté où migre l'hydrogène. Au stade de l'ion tertiaire libre, ce facteur stérique n'interviendrait pas.

Le rapport des étheroxydes tertiaires de structures 9'/8' obtenus dans différents milieux,⁷ diminue selon la séquence: $\text{MeO}^- / + \text{MeOH} : 14$; $\text{MeOH} : 5$; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} : 3$.

La substitution par le trifluoroéthanol peu nucléophile est plus lente que par MeOH et a fortiori par MeO^- ; on va donc vers un nivellement des proportions relatives des deux étheroxydes à mesure que le pouvoir nucléophile du réactif diminue. En effet, la migration de l'hydrure H_4 est de plus en plus avancée lorsque le nucléophile entre en réaction avec le centre cationique en C_4 , ce qui se traduit par une charge positive croissante sur ce carbone pour les états de transition correspondants. Au cours de la trifluoroéthanololyse, la substitution s'effectue lorsque la charge a presque totalement migré pour donner le cation tertiaire puisqu'on note l'absence de produits résultant d'une attaque en C_3 (étheroxyde d'inversion 10' et oléfine-2,3 4').

L'importance de l'élimination est frappante (80% dans $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, alors qu'elle n'était que de 30% dans le méthanol.⁷ Nos résultats corroborent des données antérieures de la littérature montrant que le trifluoroéthanol semble favoriser l'élimination.² En outre, l'élimination par attaque de l'ion tosylate sur l'hydrogène faiblement lié à C_3 et C_4 est plus facile que la substitution nucléophile en C_4 où la charge partielle positive est faible et la gêne stérique importante. Ces derniers facteurs seraient prépondérants puisqu'on constate (Tableau 2) que pour la trifluoroéthanololyse du phényl tosylate 1, l'ion tertiaire transposé (C) donne une proportion d'élimination beaucoup moins importante, bien que l'oléfine-3,4 soit alors conjuguée.

CONCLUSION

Le faible pouvoir nucléophile et la faible basicité du trifluoroéthanol diminuent les vitesses de substitution et d'élimination sur les cations, ceux-ci sont donc spécialement stables dans ce milieu. Par suite, les vitesses de transposition deviennent supérieures aux réactions du solvant en tant que base et nucléophile. Ainsi, les ions secondaires premiers formés ((A) et (A')) à partir du tosylate phénylé 1 et méthylé 1' ne donnent aucun produit d'élimination ou de substitution, mais se transposent avant de réagir, conduisant soit par migration du phényle à un ion phénonium pour 1, soit par migration de l'hydrogène β tertiaire à un cation tertiaire pour 1 et 1'.

L'attaque du trifluoroéthanol s'effectue alors que l'hydrogène tertiaire H_4 n'a pas migré complètement dans le cas du méthyl tosylate. Pour le phényl tosylate,

cette attaque intervient seulement au stade de l'ion benzylique,[†] mais dans les deux cas, la migration d'hydrure est plus avancée que dans le méthanol.

En raison également de la faible réactivité du trifluoroéthanol, le rôle du groupe partant se trouve accru en tant que base (augmentation de l'élimination) et en tant que nucléophile (forte augmentation du retour interne à partir de l'ion phénonium = 80% environ dans CF₃CH₂OH contre 27% dans le méthanol).

Enfin cette étude démontre la possibilité d'une réaction d'élimination à partir d'un ion phénonium puisque dans l'oléfine-2,3 obtenue par trifluoroéthanololyse de 1, le

phényle est en position équatoriale, preuve de la migration de ce groupe, et que des mécanismes faisant intervenir des cations équilibrés π pontés ou un ion classique ne peuvent être retenus.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CDCl₃ au moyen d'un appareil Varian T60, Varian XL 100, ou Bruker 90 MHz avec accumulation.

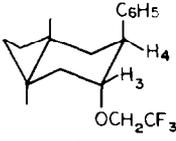
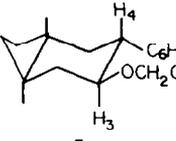
Les chromatogrammes en phase vapeur ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer F11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme.

Etude cinétique. 50 ml de trifluoroéthanol sont purifiés par distillation sur 84 g d'un mélange, dans les proportions 1:7, de K₂CO₃ et MgSO₄. La synthèse du phényl tosylate 1 et celle du méthyl tosylate ont été décrites précédemment.^{1,15,16} La technique utilisée pour les mesures cinétiques a été détaillée dans un mémoire antérieur.¹⁷

Produits formés. Pour cette étude, les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions de température: 45°C et de concen-

[†]L'évolution jusqu'à l'ion (C) peut s'expliquer par une vitesse de migration de l'hydrure plus grande pour 1 que pour 1', puisque le cation tertiaire est alors stabilisé par conjugaison avec le phényle, et peut-être aussi par une solvation du noyau benzénium, spécifique des solvants fluorés.⁶

Tableau 4. Etude spectroscopique et chromatographique des phényl étheroxydes

	RMN, δ en ppm, J en Hz			CPV, colonne QF, T = 140°C temps de rétention
	H ₃	H ₄	O-CH ₂ -CF ₃	
 6	multiplet $\delta = 4.03$	multiplet $\delta = 3.27$	quadruplet $\delta = 3.80$ J = 9	26 mn 30 s
 7	multiplet $\delta = 3.50$	multiplet $\delta = 2.70$	quadruplet $\delta = 3.27$ J = 9	24 mn
étheroxyde tertiaire (8)			$\dagger \delta = 3.23$	22 mn 30 s
étheroxyde tertiaire (9)			quadruplet $\delta = 3.37$ J = 9	20 mn 30 s

[†]Ce composé n'a pu être isolé, nous l'avons obtenu en mélange avec le phényl trifluoroéthoxy diaxial 6, et, sur le spectre de RMN de ce mélange, le signal du méthylène de OCH₂CF₃ se superpose au signal du proton H₄ de 6. Des enregistrements effectués dans C₆D₆ et CD₃-CO-CD₃ (à 100 MHz) n'ont pas permis de séparer ces signaux; par contre, les deux produits se distinguent par les signaux du CF₃ en RMN du fluor.

Séparation des produits de la trifluoroéthanololyse du méthyl tosylate 1' par chromatographie sur couche mince de silice. Eluant: pentane 88%—benzène 12%. Ordre d'éluion: oléfine-3,4; étheroxyde tertiaire 9'; produits de substitution non identifiés; étheroxyde tertiaire 8'. Les caractéristiques spectroscopiques et chromatographiques des méthyl étheroxydes sont rapportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Etude spectroscopique et chromatographique des méthyl étheroxydes

	RMN, δ en ppm, J en Hz			CPV, colonne QF, T = 80°C Temps de rétention
	H géminé au OCH ₂ CF ₃	CH ₃	O-CH ₂ -CF ₃	
Etheroxyde tertiaire 9'		singulet $\delta = 1.12$	quadruplet $\delta = 3.67$ J = 9	18 mn
Etheroxyde tertiaire 8'		singulet $\delta = 1.28$	quadruplet $\delta = 3.78$ J = 9	27 mn

tration (0.05 M en ROTs) que les cinétiques, pendant une période égale à 10 temps de demi-réaction. Pour la trifluoroéthanolyse du phényl tosylate 1 en présence de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$, en raison du précipité obtenu pour la concentration en alcoolate utilisée (0.065 N), le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pour la durée de la réaction. Nous n'avons pas effectué d'étude cinétique étant donné les difficultés de prélèvements en milieu hétérogène, le temps de réaction a été choisi identique à celui de la trifluoroéthanolyse. Les méthodes de dosage et de séparation des produits sont les mêmes que celles utilisées précédemment pour la méthanololyse du phényl tosylate 1. Le pourcentage de phényl tosylate diéquatorial 2 est déterminé par pesée du précipité soigneusement lavé et séché. Après traitement du mélange réactionnel, les autres produits sont isolés par chromatographie sur plaques préparatives.

Séparation des produits de la trifluoroéthanolyse du phényl tosylate 1 par chromatographie sur couche mince de silice. Eluant: hexane 75%—benzène 25%, 2 éluions consécutives. Ordre d'éluion: oléfines; étheroxyde tertiaire 8; phényl a trifluoroéthoxy a; étheroxyde tertiaire 9; phényl e trifluoroéthoxy e. Pour séparer les oléfines, on effectue une deuxième chromatographie sur plaque de silice à 10% de nitrate d'argent. Eluant: pentane—éther 1%. Ordre d'éluion: oléfine-3,4 3; oléfine-2,3 5. Les résultats de l'analyse spectroscopique et chromatographique des étheroxydes sont rassemblés dans le Tableau 4.

Remerciements—Les spectres RNM avec accumulation ont été effectués dans le laboratoire de M. le Professeur M. Julia. Nous remercions M. Lallemant pour la réalisation de ces spectres.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Laureillard et E. Casadevall, Résultats en cours de publication.
²V. J. Shiner, W. Dowd, R. D. Fisher, S. R. Hartshorn, M. A. Kessick, L. Milakovsky et M. W. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4838 (1969).
³Z. Rappoport et J. Kaspi, *Ibid.* **96**, 586 (1974).
⁴F. L. Scott, *Chem. and Ind.* 224 (1959); ⁵J. M. Harris, D. J. Raber, W. C. Neal, et M. D. Dukes, *Tetrahedron Letters* 2331 (1974); ⁶F. L. Schadt, P. v. R. Schleyer et T. W. Bentley, *Ibid.* 2335 (1974); ⁷D. J. Raber, M. D. Dukes et J. Gregory, *Ibid.* 667 (1974); ⁸M. D. Bentley et J. A. Lacadie, *Ibid.*, 741 (1971); ⁹D. S. Noyce et R. L. Castenson, *J. Org. Chem.* **37**, 4222 (1972) et *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1247 (1973); ¹⁰W. S. Trahanovsky et M. P. Doyle, *Tetrahedron Letters* 2155 (1968); ¹¹M. H. Sekera, B. A. Weissman et R. G. Bergman, *Chem. Comm.* 679 (1973).
¹²V. J. Shiner, Jr. et R. C. Seib, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 862 (1976).
¹³J. J. Dannenberg, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **14**, 641 (1975).
¹⁴C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 220 (1975).
¹⁵C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5517 (1955).
¹⁶P. Ballinger et F. A. Long, *Ibid.* **81**, 1050 (1959).
¹⁷C. Reichardt, *Effet de solvant en Chimie Organique*, Flammarion Sciences, 28 (1971).
¹⁸G. Demaison, Thèse de doctorat de Spécialité, Lyon, 25 (1972).
¹⁹S. Winstein et R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2071 (1964).
²⁰C. J. Kim et H. C. Brown, *Ibid.* **94**, 5051 (1972).
²¹H. C. Brown, K. J. Morgan et F. J. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2137 (1965); ²²H. C. Brown, R. Bernheimer, C. J. Kim et S. E. Scheppele, *Ibid.* **89**, 370 (1967); ²³H. C. Brown et C. J. Kim, *Ibid.* **90**, 2082 (1968).
²⁴E. Casadevall, C. Largeau et P. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1519 (1968).
²⁵E. Casadevall, C. Largeau, P. Moreau et M. Bouisset, *Tetrahedron* **29**, 1865 (1973).
²⁶C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3912 (1972).