

## 159. Etude de la cinétique d'une réaction de cyclisation simple

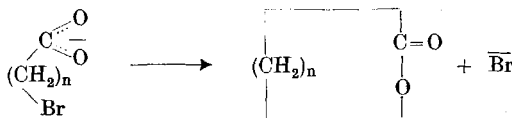
par A. G. Davies, Mansel Davies et M. Stoll.

(27 IV 54)

### Introduction.

Bien que les méthodes de cyclisation aient fait l'objet de nombreuses recherches, leur étude a presque toujours porté uniquement sur les méthodes de préparation. On connaît bien les résultats intéressants relatifs à la variation du rendement lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente<sup>1)2)3)</sup>, mais on n'a pas encore expliqué clairement, en partant des mécanismes de réaction, les deux minima qui apparaissent aux environs de  $C_4$  et  $C_{11}$ <sup>4)</sup>. Le premier de ces minima est dû aux tensions de *Baeyer*<sup>1)</sup> tandis que le second se trouve lié à la compression des groupes  $CH_2$ , qui semble devoir prendre place pour que les cycles de 10 à 12 chaînons puissent se former facilement<sup>2)</sup>. Nous avons entrepris le présent travail pour voir si le rôle de cette compression (désigné ci-après sous le terme «effet de compression») pourrait s'exprimer au moyen des valeurs de l'entropie ou de l'énergie qui caractérisent une réaction de cyclisation.

Toutes les réactions de cyclisation ne se prêtent pas à des mesures cinétiques exactes. En fait, si l'on veut éviter les complications résultant de la formation de produits polymères tant linéaires que cycliques (c'est-à-dire ayant 2 n, 3 n, etc. chaînons, outre le composé  $C_n$ ) ainsi que de réactions secondaires tout à fait étrangères à la cyclisation, et que l'on pose comme condition préalable que seules sont à prendre en considération les réactions dans lesquelles au moins 80 % du produit de départ se transforment en produit monocyclique, le choix se réduit à un très petit nombre de réactions<sup>5)</sup>. Parmi celles-ci, nous avons choisi la suivante parce qu'elle est simple et parce que les limites entre lesquelles on peut mesurer des taux de concentration avec précision sont suffisamment larges, atteignant même des concentrations très basses ( $5 \times 10^{-4}n$ ).



<sup>1)</sup> L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz & M. Stoll, *Helv.* **9**, 499 (1926).

<sup>2)</sup> M. Stoll, *Chim.* **2**, 217 (1948); *Helv.* **13**, 1194 (1930).

<sup>3)</sup> H. Gilman, *Organic Chemistry*, Vol. I, pp. 10–32, John Wiley & Sons, New York 1938.

<sup>4)</sup> G. M. Bennett, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 794 (1941).

<sup>5)</sup> M. Stoll, *Chim.* **2**, 217 (1948); H. Gilman, l. c. note <sup>3)</sup>, pp. 15, 16, 24.

Les résultats présentés ici se rapportent aux sels de potassium des acides  $\omega$ -bromo-undécanoïque ( $n = 10$ ) et  $\omega$ -bromopentadécanoïque ( $n = 14$ ), en solution de méthyl-éthylcétone contenant de faibles quantités d'eau, de pourcentage connu. La plupart des vitesses mesurées se rapportent à des concentrations inférieures à  $30 \times 10^{-4}n$ . et, dans ces conditions, 80 % des monolactones, ou plus, peuvent être isolés comme produit de réaction. La cinétique de cette réaction en solution aqueuse neutre a déjà été étudiée pour  $n = 3$ , c'est-à-dire pour le  $\gamma$ -bromobutyrate<sup>1)</sup>: ayant trouvé une énergie d'activation de 32,5 kcal/g.mol dans le dissolvant ionisant, *Caldin & Wolfenden* conclurent, entre autres, que la vitesse de la réaction dépendait de la lente ionisation du brome; une telle quantité d'énergie d'activation dépasse pourtant nettement les valeurs habituelles pour ce genre de réaction (23 kcal/g.mol). Les sels de potassium des bromo-acides nous semblèrent donc tout à fait appropriés à l'étude des facteurs stériques et énergétiques d'une cyclisation simple.

### Partie expérimentale.

La méthyl-éthyl-cétone a été purifiée par la méthode de *Müller, Rascha & Wittman*<sup>2)</sup>: elle a été fractionnée 2 fois, dans une colonne de 80 cm remplie d'hélices en verre, après séchage sur  $K_2CO_3$ . On a utilisé la fraction F. 79,4—79,6°. Aucun des sels qui prennent part à la réaction, y compris le KBr, n'est soluble dans le dissolvant anhydre, même aux basses concentrations étudiées. On a dû par conséquent ajouter des quantités variables d'eau, s'élevant au total à 7,5; 4,5; 2,5 et 0,5%, en volume.

Par cristallisations successives, l'acide  $\omega$ -bromopentadécanoïque donna un produit F. 66,1  $\pm$  0,1<sup>0</sup>; poids équivalent: 324,8  $\pm$  0,4 (calculé 321,5). Comme les impuretés les plus probables consistaient en homologues supérieurs ou en lactone et que ni cette dernière, ni les premiers ne pouvaient entacher nos mesures de manière appréciable, nous avons utilisé ce produit sans le purifier davantage. Après recristallisation, l'acide  $\omega$ -bromo-undécanoïque avait les constantes suivantes: F. 49,0<sup>0</sup> (valeur la meilleure 49,25<sup>0</sup> <sup>3)</sup>) et poids équivalent 263,2  $\pm$  0,2 (calculé 265,2).

Aux basses concentrations étudiées, les méthodes de titrage auraient été beaucoup trop incertaines; aussi a-t-on suivi la réaction en mesurant les conductibilités électriques des solutions. La source du courant était un oscillateur à valve donnant environ 1000 cycles à la seconde. Un fil de manganine calibré, long de 1 mètre, constituait la résistance (4 ohms); ce fil, ainsi que les résistances aux extrémités, d'une longueur effective totale de 10 mètres, et une boîte de résistances standardisées, formaient les 3 bras du circuit mesureur. Une cellule permettait l'agitation par la rotation des deux électrodes planes et servait aux solutions de pentadécanoate; une autre cellule possédant des électrodes cylindriques concentriques permettait l'agitation par un courant de  $N_2$  saturé de dissolvant. Les deux cellules étaient toujours utilisées avec des échantillons de solution de 10 ml. Comme la réaction s'effectuait dans des tubes Pyrex scellés contenant au moins 25 ml de solution, les cellules de 10 ml pouvaient être rincées et remplies deux fois pour chaque mesure. Toutes les mesures ont été faites en maintenant les cellules à 0<sup>0</sup> dans un grand ballon *Dewar* rempli de glace et d'eau; elles ont été suffisamment précises pour permettre de constater que dans une solution du mélange  $\omega$ -bromopentadécanoate de potassium + KBr à la concentration totale de  $20,0 \times 10^{-4}n$ ., la conductibilité n'était pas une fonction strictement linéaire de la composition: la conductibilité du mélange était légèrement inférieure à la somme des conductibilités des deux composants, ce qui s'explique à la fois par la

<sup>1)</sup> *E. F. Caldin & J. H. Wolfenden*, Soc. 1936, 1239.

<sup>2)</sup> *R. Müller, V. Rascha & M. Wittmann*, M. 48, 659 (1927).

<sup>3)</sup> *R. Ashton & J. C. Smith*, Soc. 1934, 439.

concentration ionique et par la présence d'un ion commun dans les deux sels. La courbe des déviations de la conductibilité du mélange par rapport à la somme des conductibilités des composants a permis de calculer, pour la concentration indiquée, la quantité exacte de produit entré en réaction. A des concentrations plus basses ( $4,0 \times 10^{-4}$ -n.), ainsi qu'avec les solutions undécanoïques à la concentration-type de  $5,06 \times 10^{-4}$ -n., on n'a pas observé de déviations par rapport à la somme des conductibilités des composants. Lorsque, pour déterminer certaines vitesses, on a utilisé des concentrations allant jusqu'à  $100 \times 10^{-4}$ -n., les solutions ont été soigneusement diluées jusqu'à la concentration-type avant de procéder à la mesure de la conductibilité. Afin d'évaluer les petits écarts éventuels dus à une polycondensation (donnant naissance à un sel polyester linéaire), on a également mesuré des taux entre 0,125 et 0,50-n., c'est-à-dire aux concentrations auxquelles se forme 90% du polyester. A ces concentrations, et après dilution, le titrage de l'ion bromure au  $\text{AgNO}_3$ , avec l'éosine comme indicateur, a donné d'excellents résultats.

La présence d'eau dans le dissolvant aurait entraîné une légère hydrolyse du sel d'acide. Ce risque a été écarté, lors de toutes les mesures cinétiques, par l'adjonction de 10% d'acide libre en plus du sel. On a constaté a) que l'acide ne réagissait pas dans ces conditions; b) qu'un excès d'acide libre atteignant même 100% n'influençait que légèrement la vitesse de réaction du sel; il ne diminuait que de 5% la constante de la vitesse de réaction.

Les tubes de réaction scellés ont été placés dans un thermostat à huile bien agité et thermiquement isolé, contrôlé à des températures entre 60 et 100°, de sorte que la température effective était connue avec une approximation de  $\pm 0,05^\circ$  ou même meilleure. On employait ordinairement 8 ou 9 tubes pour un essai. Pour des concentrations élevées, allant jusqu'à  $100 \times 10^{-4}$ -n., la courbe de  $\log_{10} a/(a-x)$  en fonction de  $t$ , où  $a$  représente la concentration initiale et  $(a-x)$  la concentration du sel d'acide à l'instant  $t$ , montra que l'échange réactionnel était monomoléculaire dans une mesure dépassant 90%, compte tenu des incertitudes expérimentales. La constante de vitesse  $k_1 = \log_{10} [a/(a-x)] \times 1/t$  s'obtenait en général graphiquement comme moyenne de tous les points mesurés. Lorsque des essais caractéristiques furent répétés ( $n^\circ$ s 5, 7 et 31, voir plus loin) les valeurs de  $k_1 \times 10^6 \text{ sec.}^{-1}$  ont varié entre 3,26 et 3,11.

#### Résultats.

Dans les tableaux suivants, qui résument les résultats de nos expériences,

$a$  = concentration initiale en g.mol/litre du sel de l'acide  $\omega$ -bromé;  
 $w$  = concentration de l'eau dans la méthyl-éthyl-cétone, exprimée en % du volume.  
 La température ( $t$ ) est en degrés C et l'unité de temps est la seconde.

Le tableau I indique les résultats relatifs au sel  $\text{C}_{15}$  aux basses concentrations où il ne se forme que de la monolactone. Les limites indiquées pour  $k_1$  représentent les limites d'incertitude de la valeur moyenne. Même à des concentrations beaucoup plus élevées, dans le même dissolvant, lorsque le produit est presque entièrement du sel polyester,  $\text{Br}[(\text{CH}_2)_{14} \text{COO}]_n (\text{CH}_2)_{14} \text{COOK}$ , on a pu établir le résultat intéressant que la vitesse de réaction restait presque entièrement monomoléculaire; seules de légères déviations de la ligne droite se manifestaient dans le graphique de  $\log_{10} (a/(a-x))$  en fonction du temps et les valeurs de  $k_1$  étaient très voisines de celles obtenues aux concentrations les plus basses.

Pour calculer les meilleures valeurs de  $k_1$ , par exemple pour  $a = 0,25$ -n., on a admis qu'il se produisait simultanément des réactions des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> ordres, c'est-à-dire que

$$-d(a-x)/dt = k_1(a-x) + k_2(a-x)^2.$$

et que les petites déviations de la courbe monomoléculaire étaient dues au processus du second ordre. Des diverses méthodes essayées pour calculer  $k_1$  et  $k_2$ , on a retenu celle de *Widequist*<sup>1)</sup> en la modifiant quelque peu. En d'autres termes, on a déterminé  $k_1$  et  $k_2$  par approximations successives en partant de la relation

$$k_2 A = 2,303 \log_{10} a/(a-x) - k_1 t,$$

où

$$A = \int_0^t (a-x) dt.$$

<sup>1)</sup> S. *Widequist*, *Arkiv för Kemi* 2, 303 (1950).

Ainsi, pour l'essai 32 (voir plus bas), les premières valeurs approchées étaient

$$k_1 = 1,60 \times 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}, \quad k_2 = 2,15 \times 10^{-5} (\text{g. mol./l.})^{-1} \text{ sec.}^{-1},$$

les troisièmes et dernières, exprimées en mêmes unités,

$$k_1 = 1,38, \quad k_2 = 2,54.$$

Ces valeurs signifient que les processus mono- et bi-moléculaires ne contribuent également à la vitesse de réaction que lorsque la concentration atteint 0,55-n.; à  $100 \times 10^{-4}$ , la proportion est déjà de 55 à 1. On constate ainsi que la majeure partie du sel polyester se forme par le même mécanisme monomoléculaire que la monolactone (voir discussion).

**Tableau I.**

Constantes de cyclisation monomoléculaires du  $\omega$ -bromopentadécanoate de potassium en solution de méthyl-éthyl-cétone.

Essai n°	t °C	w	a × 10 <sup>4</sup>	k <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>
14	75,00 ± 0,02	7,5	4,12	3,95 ± 0,25
15	74,80 ± 0,02	7,5	4,12	3,80 ± 0,23
16	74,98 ± 0,03	7,5	4,13	3,81 ± 0,27
5	75,00 ± 0,02	7,5	20,66	3,26 ± 0,08
7	75,00 ± 0,02	7,5	19,20	3,14 ± 0,07
31	75,00 ± 0,02	7,5	20,90	3,11 ± 0,19
17	74,96 ± 0,02	7,5	102,90	2,0
18	74,94 ± 0,02	7,5	102,90	1,9
19	74,95 ± 0,03	7,5	102,90	1,8
20	74,94 ± 0,02	7,5	102,50	1,87 ± 0,09
22	74,97 ± 0,03	4,5	19,90	5,8 ± 0,3
23	74,97 ± 0,02	4,5	20,25	6,03 ± 0,16
25	75,00 ± 0,03	2,5	19,86	11,3 ± 0,9
29	60,01 ± 0,02	4,5	20,22	1,37 ± 0,04
30	60,01 ± 0,03	4,5	20,29	1,43 ± 0,08
26	90,00 ± 0,02	4,5	20,22	22,7 ± 1,2
27	90,00 ± 0,04	4,5	20,22	22,6 ± 0,6
11	65,13 ± 0,02	7,5	20,94	1,08 ± 0,05
12	65,13 ± 0,02	7,5	20,94	1,17 ± 0,05
9	90,00 ± 0,02	7,5	19,82	11,3 ± 1,2
10	90,02 ± 0,02	7,5	19,86	12,2 ± 0,3
8	100,00 ± 0,02	7,5	19,06	27,6 ± 3,4

Le tableau II indique les valeurs de k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub> d'après les essais à haute concentration avec le sel de l'acide  $\omega$ -bromé C<sub>15</sub>.

**Tableau II.**

Constantes mono- et bi-moléculaires du  $\omega$ -bromopentadécanoate de potassium en solution de méthyl-éthyl-cétone.

Essai n°	t °C	w	a	k <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>	k <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup>
32	75,00 ± 0,03	7,5	0,2490	1,38	2,5
34	75,00 ± 0,02	7,5	0,1245	1,60	3,0
54	74,99 ± 0,03	4,5	0,1254	1,32	7,7
33	95,00 ± 0,03	7,5	0,2490	9,36	13,0

Les données relatives au sel de l'acide  $\omega$ -bromé  $C_{11}$  figurent aux tableaux III et IV.

**Tableau III.**

Constantes de cyclisation monomoléculaires du  $\omega$ -bromo-undécanoate de potassium en solution de méthyl-éthyl-cétone.

Essai n <sup>o</sup>	t °C	w	a × 10 <sup>4</sup>	k <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>
43	75,00 ± 0,03	4,5	25,38	2,78 ± 0,11
37	75,00 ± 0,03	4,5	5,06	2,60 ± 0,09
38	75,00 ± 0,03	4,5	5,06	2,52 ± 0,12
40	75,00 ± 0,03	4,5	1,01	2,26 ± 0,16
41	75,00 ± 0,03	4,5	1,01	1,9
42	75,00 ± 0,03	4,5	1,01	2,0
46	75,00 ± 0,03	0,5	5,06	3,54 ± 0,09
47	75,00 ± 0,03	0,5	5,06	3,78 ± 0,17
44	75,00 ± 0,03	7,5	5,06	0,98 ± 0,06
52	65,10 ± 0,02	4,5	5,06	1,04 ± 0,04
48	85,00 ± 0,03	4,5	5,06	6,70 ± 0,33
51	85,00 ± 0,03	4,5	5,06	7,15 ± 0,46
49	95,00 ± 0,03	4,5	5,06	14,9 ± 0,9
50	95,00 ± 0,03	4,5	5,06	16,7 ± 1,5

**Tableau IV.**

Constantes mono- et bi-moléculaires du  $\omega$ -bromo-undécanoate de potassium en solution de méthyl-éthyl-cétone.

Essai n <sup>o</sup>	t °C	w	a	k <sub>1</sub> × 10 <sup>5</sup>	k <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup>
56	75,00 ± 0,03	4,5	0,200	2,12	1,7
58	75,06 ± 0,02	4,5	0,499	2,35	1,1
57	95,07 ± 0,03	4,5	0,200	11,7	2,4
59	95,11 ± 0,03	4,5	0,499	13,8	8,8

Dans les limites d'erreur dues à l'expérience, les données satisfont toutes à l'équation d'*Arrhenius*

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

Les valeurs de A et E<sub>A</sub> figurent au tableau V, A<sub>1</sub> se rapportant au processus monomoléculaire et A<sub>2</sub> au processus bimoléculaire.

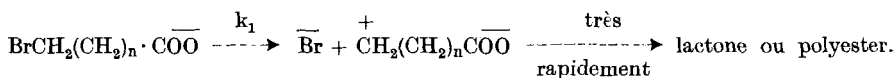
**Tableau V.**

Paramètres d'*Arrhenius* d'après les réactions en solution de méthyl-éthyl-cétone contenant w% d'eau, en volume.

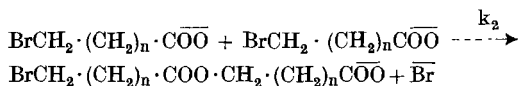
Réactant	w	log <sub>10</sub> A <sub>1</sub>	E <sub>A1</sub> kcal/g.mol	log <sub>10</sub> A <sub>2</sub>	E <sub>A2</sub> kcal/g.mol
Sel de potassium du bromoacide C <sub>15</sub> . . . .	7,5	9,8 ± 0,5	22,9 ± 0,8	7,4	19
	4,5	9,8 ± 0,2	22,4 ± 0,3		
Sel de potassium du bromoacide C <sub>11</sub> . . . .	4,5	9,9 ± 0,3	23,1 ± 0,5		

*Discussion.*

Aussi bien les essais faits aux basses concentrations que la variation relativement très faible de  $k_1$  avec la concentration montrent que c'est le processus monomoléculaire qui détermine la vitesse de la réaction. Ainsi, pour le sel de l'acide  $C_{15}$  dans le dissolvant contenant 7,5 % d'eau,  $k_1$  ne varie, à 75°, que de 3,80 à  $1,38 \times 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$  lorsque la concentration varie dans la proportion de 1 à 600. Ce fait souligne que c'est le même mécanisme qui détermine la vitesse de formation et de la monolactone et du sel polyester. Ce mécanisme est sans aucun doute l'ionisation du brome :



Cette identité est confirmée par les valeurs des logarithmes de  $A_1$  et  $E_{A_1}$  qui sont très semblables à celles trouvées par *Hughes & Ingold*<sup>1)</sup> lors de l'hydrolyse de bromures d'alcoyles par ce même mécanisme monomoléculaire (procédé  $S_N1$  de ces auteurs) : ainsi, pour le bromure de butyle tertiaire en solution d'alcool éthylique à 80 %,  $\log A = 9,9$ ;  $E_A = 22,8 \text{ kcal/g.mol.}$  Bien que les valeurs relatives au processus bimoléculaire



soient entachées d'une incertitude beaucoup plus grande, l'énergie d'activation n'est pas beaucoup moins grande pour ce mécanisme co-opérateur que pour la réaction monomoléculaire; cette constatation est en accord avec le fait que ce processus ne joue qu'un rôle secondaire dans la formation du polyester, l'abaissement de la valeur de  $A$  compensant, et au-delà, la légère diminution de  $E_A$  à la température de l'expérience.

Pour les deux sels d'acide, la vitesse de réaction s'est accrue sensiblement lorsque le contenu en eau du dissolvant diminuait. En fait, cette diminution s'accompagnait d'une augmentation de la conductibilité de la solution. Il faut probablement l'attribuer à la mobilité moins grande des ions lorsque leur hydratation augmente sous l'influence du milieu plus riche en eau. Cet effet du milieu pourrait également expliquer l'observation faite au sujet de la vitesse de réaction si l'on admet que la solvation à l'eau stabilise les molécules du réactant davantage à l'état normal qu'à l'état activé. Les données (voir tableau V), bien que loin d'être décisives, suggèrent que la vitesse de réaction diminue lorsque la quantité d'eau augmente, parce que l'énergie d'activation devient plus grande.

<sup>1)</sup> *E. D. Hughes, C. K. Ingold & U. G. Shapiro, Soc. 1936, 225; E. D. Hughes, C. K. Ingold et al., ibid. 1948, 2051*, ainsi que les autres articles y indiqués en référence.

Une seconde interprétation peut être donnée sur la base des collisions effectives. Il est plausible d'admettre que l'activation est proportionnelle au taux des collisions entre le produit qui entre en réaction (a) et la méthyl-éthyl-cétone (s), et que les molécules activées (f) peuvent disparaître sous l'effet de collisions désactivantes avec la cétone, l'eau (w), ou d'autres molécules normalement dissoutes, ainsi que par leur propre transformation chimique.

L'équation d'un état stationnaire:

$$df/dt = k_3as - k_4fs - k_5fw - k_6fa - k_7f = 0$$

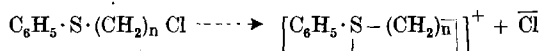
devient, pour la vitesse de réaction observée ( $k_1 =$  constante de cette vitesse):

$$-da/dt = k_1 a = k_7 f = k_7 \cdot k_3 \cdot as / (k_4s + k_5w + k_6a + k_7)$$

ou  $k_1 = k_7 \cdot k_3 \cdot s / (k_4s + k_5w + k_6a + k_7)$ .

Comme s se maintient pratiquement sans changement au cours de tous les essais,  $k_1$  doit décroître lorsque croissent w ou a. Ce résultat est en accord avec l'observation et, bien que les hypothèses adoptées aient été choisies pour répondre à notre cas particulier, les conditions envisagées s'appliquent néanmoins aux réactions en solution en général<sup>1)</sup>.

Sans aucun doute, l'intérêt majeur de ces résultats réside dans la comparaison des données pour les acides C<sub>11</sub> et C<sub>15</sub>. Dans des conditions identiques, les deux vitesses de réaction se distinguent à peine; il n'y a pas de différence entre leurs valeurs de A<sub>1</sub> et une très petite seulement entre leurs valeurs de E<sub>A<sub>1</sub></sub> (cf. tableau V). L'uniformité des facteurs cinétiques confirme la suggestion avancée plus haut pour expliquer la similitude des vitesses de formation de la lactone et du polyester, à savoir que le facteur déterminant est la vitesse d'ionisation du brome. Pour un nombre considérable de réactions analogues – basées sur une hydrolyse d'halogénures d'alcyle, *Hughes & Ingold*<sup>2)</sup> ont trouvé des énergies d'activation de 23,6 ± 1,0 kcal/g.mol, c'est-à-dire des valeurs très proches de celles du tableau V. Les études de *Salomon*<sup>3)</sup> sur la cyclisation de différentes ω-bromo-alcylamines aboutirent à la conclusion que, bien que la réaction fût compliquée par plusieurs facteurs, la réaction monomoléculaire, en solution d'alcool isopropylique à 30 %, avait, pour C<sub>14</sub> à C<sub>17</sub>, des valeurs de E<sub>A<sub>1</sub></sub> d'environ 19 kcal/g.mol. Dans un dissolvant cétonique (acétone 50 %), cet auteur trouva, pour la réaction,



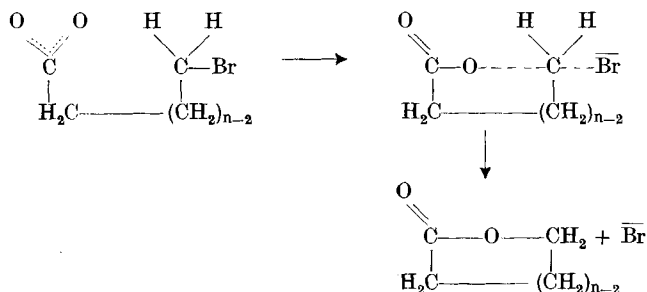
pour n = 4 et 5, des valeurs de E<sub>A<sub>1</sub></sub> de 23,7 ± 0,3 kcal/g.mol et log<sub>10</sub>A<sub>1</sub> = 10,8 ± 0,8. Tous ces résultats indiquent que, pour ce genre de réaction,

<sup>1)</sup> E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution*, plus spécialement Chapitre IX; 2e éd., Oxford University Press, 1947.

<sup>2)</sup> E. D. Hughes, C. K. Ingold & U. G. Shapiro, l. c.; E. D. Hughes, C. K. Ingold et al., l. c.

<sup>3)</sup> G. Salomon, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 153 (1936).

la vitesse n'est pas déterminée par la cyclisation, mais plutôt par l'ionisation préliminaire. Ainsi, les données cinétiques ne fournissent pas de renseignements directs sur l'effet de compression puisque la cyclisation n'intervient pas dans les vitesses mesurées. Le phénomène qui intervient n'est pas l'attaque de la liaison C-Br par le groupe ion du carboxylate, c'est-à-dire le processus  $S_N2$  de *Hughes & Ingold*, qui, s'il avait lieu intramoléculairement, conduirait à des vitesses monomoléculaires :



Les résultats de *Caldin & Wolfenden*<sup>1)</sup> pour la lactonisation du  $\gamma$ -bromobutyrate en solutions aqueuses donnent pour  $E_{A_1}$  une valeur sensiblement différente de toutes celles obtenues dans les exemples ci-dessus, à savoir 32,5 kcal/g.mol. Le fait est d'autant plus remarquable qu'on doit s'attendre à une augmentation du pouvoir ionisant du dissolvant et que, dans un mélange d'eau et d'alcool, on a constaté qu'une telle augmentation entraînait une réduction de l'énergie d'activation. Le cycle à 5 chaînons produit ici ne doit en tout cas pas offrir de résistance puisqu'il possède un atome d'oxygène et la valeur de  $E_{A_1}$  ne peut être qualifiée que d'inexplicable.

Reste à rendre compte du rendement minimum en lactones et autres produits cycliques aux environs de  $C_{10}$ . Etant donné le mécanisme de réaction exposé plus haut, la baisse du rendement résulte dans la pratique du fait qu'en partant d'un ion carbonium intermédiaire  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COO}^-$ , la formation de monolactone se poursuit à un rythme beaucoup plus lent que la formation de polyester; en d'autres termes, les rapports des vitesses des deux réactions alternatives sont très différents pour  $n = 10$  et  $n = 14$ . Comme il n'est guère possible que le rendement de la réaction conduisant à la chaîne droite du polyester varie beaucoup suivant le nombre des groupes  $\text{CH}_2$ , il est beaucoup plus probable que la variation provient de la cyclisation qui donne naissance à la lactone. Elle pourrait être due soit à une variation de l'entropie, soit à une variation de l'énergie dans le processus de cyclisation proprement dit. Si c'était l'énergie d'activation qui variait avec  $n$  dans ce processus, la conclusion s'imposerait comme presque

<sup>1)</sup> *E. F. Caldin & J. H. Wolfenden, Soc. 1936, 1239.*



certaine, eu égard à l'équilibre monolactone  $\rightleftharpoons$  polyester, que les contenus en énergie (que l'on pourrait mesurer sous forme de chaleurs de combustion) n'augmenteraient pas linéairement avec  $n$  pour les cycles en question. Or, les chaleurs de combustion des cycloparaffines  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  montrent une augmentation presque exactement constante de 158 kcal par groupe  $CH_2^1$ ; autrement dit, l'énergie est fonction linéaire de  $n$ : la valeur mesurée par *Ruzicka & Schläpfer*<sup>2</sup>) pour une monolactone rentre dans cette série. Ainsi, rien n'indique que le rendement minimum en  $C_{10}$  soit dû à de simples facteurs énergétiques.

Par contre, l'étude de modèles précis, utilisant les rayons atomiques de *van der Waals*<sup>3</sup>), était fortement la conclusion que la difficulté de cyclisation des substances saturées aux environs de  $C_{10}$  est due à un facteur d'entropie défavorable, c'est-à-dire bas. Cette étude montre que l'ion carbonium  $H_2C^+(CH_2)_{n-1}COO^-$  se ferme beaucoup plus facilement pour former une lactone lorsque  $n$  vaut 14 que lorsque  $n$  vaut 10. Ceci résulte de l'observation que pour  $n = 10$  il n'existe que très peu de configurations permettant à la chaîne de se fermer en cycle sans tension. Pour  $n = 14$ , non seulement les chances que le cycle se ferme sont-elles plus nombreuses, mais encore, corollairement, le cycle fermé est beaucoup plus flexible que pour  $n = 10$ . Il semblerait donc que l'«effet de compression» relève surtout de l'entropie, c'est-à-dire du nombre très restreint des configurations qui, aux environs de  $C_{10}$ , à cause de l'enchevêtrement des groupes  $CH_2$ , permettent la fermeture d'un cycle sans tension. Evidemment, du point de vue cinétique, on pourrait surmonter la difficulté provenant du facteur «configuration» en accroissant l'énergie d'activation, ce qui permettrait de comprimer les groupes  $CH_2$  et de clore ainsi un cycle dans un grand nombre de directions, mais l'accroissement de l'énergie d'activation diminuerait du même coup la vitesse de la réaction.

Bien que, dans les cas comme celui qui nous occupe, les facteurs énergie et entropie ne puissent pas être séparés complètement (puisqu'ils sont interdépendants), les considérations d'équilibre parlent nettement en faveur des interprétations sur la base du facteur entropie.

L'étude des mêmes modèles confirme que dans les structures cycliques faciles à réaliser, les atomes de carbone alternés tendent à se placer dans des plans différents<sup>4</sup>): il faut probablement rapporter à cette particularité les alternances dans la facilité de formation des

<sup>1</sup>) *Branch & Calvin*, The Theory of Organic Chemistry, p. 279 et seq., Prentice-Hall, Inc., New York 1941; *W. Hückel, A. Gerke & A. Grosse*, 66B, 563 (1933); *D. Konovalov*, J. Chim. Phys., 23, 359 (1926).

<sup>2</sup>) *L. Ruzicka & P. Schläpfer*, Helv. 16, 162 (1933).

<sup>3</sup>) *R. Hartley & C. F. Robinson*, Trans. Faraday Soc. 48, 847 (1952).

<sup>4</sup>) *M. Stoll*, Chim. 2, 217 (1948).

cycles lorsque  $n$  augmente, que *Ziegler* et ses collaborateurs ont notées pour les cétones cycliques.

Il reste à souligner que le sel polyester qui se forme si facilement aux hautes concentrations est lui-même le produit de la formation monomoléculaire de l'ion carbonium. Le processus bimoléculaire n'a jamais représenté plus qu'une fraction de la vitesse totale et sa faible contribution explique la marge d'incertitude qui frappe les valeurs  $A_2$  et  $E_{A_2}$ . Le fait que notre valeur  $A_2$  est inférieure à celle observée d'ordinaire pour des réactions d'ions dipolaires analogues<sup>1)</sup> peut provenir de ce que les groupes C—Br et COO de deux molécules ne soient pas suffisamment rapprochés pour réagir au cours de la collision bimoléculaire.

*Remerciements.* Nous désirons remercier le «*Courtauld's Educational Trust Fund*» de la bourse de recherches qu'il a accordée à l'un de nous (*A.G.D.*) et la *Société de Chimie* de Londres de sa contribution à l'achat de cellules pour la mesure des conductibilités.

#### SUMMARY.

The *Arrhenius* parameters for the unimolecular lactonisation of the K-salts of the  $\omega$ -brom-undecanoic and  $\omega$ -brom-pentadecanoic acids have been determined. It has been shown that the reaction rate depends on the ionisation of the bromine, not on the cyclisation process. The observations have been discussed and, in particular, an explanation in kinetic terms is provided for the minimum yield of cyclic products near  $C_{11}$ .

The Edward Davies Chemical Laboratories,  
University College of Wales, Aberystwyth, et  
Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie*, Genève.

<sup>1)</sup> *E. A. Moelwyn-Hughes*, l. c.; voir plus particulièrement le chapitre V.

#### Errata.

Helv. **37**, 360 (1954), Abhandlung Nr. 44 von *H. Primas & Hs. H. Günthard*, Seite 364, 2. und 3. der Formeln (4) lies:

$E(0, y)$  = eine um  $E = 2$  oszillierende Funktion,

$E(x, 0)$  = eine monoton wachsende Funktion,

und Seite 369, zweitunterste Zeile, bis Seite 372, 5. Zeile, lies durchwegs:  $\alpha \Delta n = \dots$ , anstatt:  $\Delta n = \dots$ .

Helv. **37**, 1170 (1954) statt Formel I (Nr. 867) lies: Formel II (Nr. 867).