

76. Mécanisme de solvolysse des *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle

III. Etude des étapes ultérieures à l'ionisation lors de la solvolysse du *trans*-(*p*-toluènesulfonate) de phényl-2-cyclopentyle

par G. Ronco, R. Guyon et P. Villa*

Laboratoire de Chimie Organique, UER de Pharmacie, Amiens

Laboratoire de Chimie Organique et de Cinétique, UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées,
33, rue Saint-Leu, F-80039 Amiens

(23.XII.87)

Solvolysis Mechanism of *cis*- and *trans*-2-Arylcyclopentyl *p*-Toluenesulfonates. Subsequent Steps in *trans*-2-Phenylcyclopentyl *p*-Toluenesulfonate Solvolysis

The solvolysis of the 1-deuteriated, 2-deuteriated, and undeuteriated *trans*-2-phenylcyclopentyl *p*-toluenesulfonate in HCOOH, AcOH, and EtOH has been studied. We have shown that the classical secondary carbocation arising from substrate ionisation undergoes three concurrent processes, namely k_c (direct product formation), k_{ip} (hydrogenium bridged ion formation as tertiary carbocation or products precursor) and k_{dph} (phenonium-ion formation as retained product precursor). The k_{dph} process contribution increases with solvent ionising power. The kinetic isotope effect of D-C(1) shows, that the steps following ionisation have a preponderant effect on the total solvolysis rate.

1. Introduction. – Nos précédents articles [1][2] ont montré que la première étape de la solvolysse des *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle (= *cis*- et *trans*-tosylates) est la formation d'une paire d'ions de contact i_c qui se dissocie en paire d'ions séparés par le solvant i'_c . Dans le cas des substrats de configuration *cis*, la nature du solvant et du groupement aryle n'interviennent que sur la compétition entre les processus k_c (attaque du solvant sur i_c, i'_c) et k_{ip} (formation d'un ion ponté hydrogénium i_p) [2–5].

Les travaux de Kim et Brown [6][7], menés dans l'AcOH, indiquent que la solvolysse des substrats de configuration *trans* se déroule selon un mécanisme réactionnel beaucoup plus complexe que celui des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle [8][9]. Ces auteurs pensent que deux processus distincts se déroulent à partir de la paire d'ions de contact issue de l'ionisation, l'un assisté par le groupement aryle (k_a), l'autre non assisté (k_s) qui englobe aussi la formation de la totalité de l'hydrocarbure conjugué. Chacune de ces deux voies (k_a et k_s) est l'objet d'une compétition entre l'élimination, l'attaque du solvant, la réattaque du groupement partant et la migration de l'atome d'H vicinal. Cette compétition est fortement influencée par la nature du groupement aryle et se répercute notamment sur la configuration des produits de substitution; ainsi dans le cas $Ar = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ on a un pourcentage de rétention de 98% alors que pour les substituants aryle électroattracteurs il y a 100% d'inversion.

D'autres facteurs peuvent également influencer cette compétition en particulier la nature du solvant, c'est la raison pour laquelle nous avons étudié les réactions de formolyse et d'éthanololyse afin d'en comparer les résultats à ceux de l'acétolyse. Les résultats exposés ici se rapportent aux *trans*-tosylates de phényl-2-cyclopentyle non-deutéérié, 1-deutéérié et 2-deutéérié.

2. Résultats et discussion. – 2.1. *Analyse des produits formés dans les trois solvants.* Afin de simplifier le tableau des résultats, nous ne faisons apparaître que les proportions de produits en fin de solvololyse en présence d'un excès de sel basique. Nous avons vérifié [4][5], en effet, que généralement: *a*) les produits d'élimination (phényl-1-cyclopentène (A) et phényl-3-cyclopentène (B)) et de substitution secondaire *cis* et *trans* (resp. C et D) sont stables tout au long de la réaction; *b*) les produits de substitution tertiaire E sont instables et donnent exclusivement de l'hydrocarbure conjugué A, seul l'éthoxy-1-phényl-1-cyclopentane n'est pas dégradé lors des éthanolyses en présence d'un excès d'AcONa; *c*) les proportions des produits sont très voisines que l'on opère en l'absence de sel, en présence de sel basique ou de LiClO₄ (pas d'effet spécial de sel sur les produits [1]).

Le *tab. 1* montre des différences importantes sur les proportions des produits suivant la nature du solvant. Il semble donc, puisque la première étape est une ionisation monomoléculaire du substrat [1], que la contribution des processus qui se développent à partir de la paire d'ions classique i_{-}, i_{+}^{\ddagger} dépende étroitement des propriétés intrinsèques du solvant.

On peut observer que: *a*) le pourcentage du produit de substitution *trans* (rétention de configuration) est le plus important dans l'HCOOH (32%) solvant le plus ionisant et le plus dissociant [10]; *b*) le pourcentage du produit de substitution *cis* (inversion de configuration) augmente avec la nucléophilie du solvant (respectivement 7, 15 et 47% dans HCOOH, AcOH et EtOH); *c*) le pourcentage de l'hydrocarbure non-conjugué est toujours voisin de 10%; *d*) le pourcentage de l'hydrocarbure conjugué est très variable

Tab. 1. Pourcentages de produits formés en fin de solvololyse du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle non-deutéérié, 1-deutéérié et 2-deutéérié ($R'OTs)_0 = 10^{-2} M$, $(RCOONa)_0 = 1,25 \cdot 20^{-2} M$. S = Ac, HCO, Et.

Solvant	Substrat						$\Sigma A + E$
		A + A' + A'' a)	B + B' a)	C + C' a)	D + D' a)	E	
HCOOH (40°)	non-deutéérié	51	10	7	32	0	51
	(1-D)	50	10	7	33	0	50
	(2-D)	43,5	11,5	7	38	0	43,5
AcOH (65°)	non-deutéérié	71	11	15	3	0	71
	(1-D)	70	12	15	3	0	70
	(2-D)	62	13,5	18,5	6	0	62
EtOH (65°)	non-deutéérié	26	8	47	3	16	42
	(1-D)	27	9	44	3	17	44
	(2-D)	22	9	53	3	13	35

a) Les structures A, B, C et D représentent les isomères non-deutéériés dans le cas des produits obtenus à partir des tosylates non-deutéériés. Dans le cas des produits deutériés, les structures A, A', A'' etc. sont représentées par les formules données dans les *tab. 2* et *3*.

(respectivement 51, 71 et 26% dans HCOOH, AcOH et EtOH); *e*) le pourcentage du produit de substitution tertiaire est de 16% dans l'EtOH, il se forme également dans les deux autres solvants, mais instable, il donne exclusivement de l'hydrocarbure conjugué [2][5].

Le *tab. 1* fait apparaître également que les substrats non-deutéié et 1-deutéié ((1-D)) donnent des proportions de produits formés très voisines, en revanche dans le cas du tosylate 2-deutéié ((2-D)) on constate une diminution importante du pourcentage de phényl-1-cyclopentène, dans les trois solvants, et d'éthoxy-1-phényl-1-cyclopentane, dans l'EtOH, au profit des autres produits. Ces résultats peuvent s'expliquer, si, comme lors de la solvolysé des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle, l'hydrocarbure conjugué et le produit de substitution tertiaire proviennent d'un processus impliquant la migration totale ou partielle de l'atome de H (ou du D) vicinal du groupement partant [2-5][8][9].

Tab. 2. Répartition du D dans les phényl-1-cyclopentènes isolés après solvolysé des *trans*-tosylates de phényl-2-cyclopentyle 1- et 2-deutéiés

Solvant	Substrat	% de ΣA^a)			
			A ^a)	A' ^a)	A'' ^a)
AcOH 65°	(1-D)	70	50	10	40
	(2-D)	62	25	25	50
HCOOH 20°	(1-D) ^b)	51,5	25	15	60
	(1-D)	50	10	80	10
	(2-D)	43,5	5	90	5
EtOH 65°	(1-D)	27	94		6
	(2-D)	22	5	90	5

^a) V. note a du *tab. 1*.

^b) Résultats obtenus après 5 fois le temps de demi-réaction [3].

Tab. 3. Répartition du D dans les phényl-3-cyclopentène **B** et **B'** et les produits de substitution *cis* **C** et **C'** et *trans* **D** et **D'** isolés après solvolysé du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle. S = Ac, HCO, Et.

Solvant	Substrat	% de			% de			% de		
			C + C' ^a)	C ^a)		C' ^a)	B + B' ^a)		B ^a)	B' ^a)
AcOH	(1-D)	15	90	10	12	75	25	3	50	50
	(2-D)	18,5	10	90	13,5	20	80	6	50	50
HCOOH	(1-D)	7	95	5	10	65	35	33	50	50
	(2-D)	7	12	88	11,5	40	60	38	50	50
EtOH	(1-D)	44	96	4	9	95	5	3	50	50
	(2-D)	53	7	93	9	10	90	3	50	50
Pourcentage de racémisation			13 ^b)		46 ^b)		97 ^b)			

^a) Voir note a dans *tab. 1*.

^b) Résultats obtenus par Kim et Brown [7].

Afin de préciser la nature et la contribution des différents processus et intermédiaires qui conduisent aux produits formés, nous avons déterminé par $^1\text{H-NMR}$ la répartition du D pour tous les produits issus des tosylates 1- et 2-deutériés. Les résultats sont rassemblés dans le *tab. 2* pour le phényl-1-cyclopentène et dans le *tab. 3* pour les autres produits de solvolyse. Les structures **A**, **A'** et **A''** désignent respectivement les phényl-1-cyclopentène 2-deutéié, non-deutéié et 3-deutéié, les structures **B'**, **C'** et **D'** se rapportent respectivement au phényl-3-(3-D)cyclopentène et aux produits de substitution secondaire *cis* et *trans* 2-deutéiés [2].

Phényl-1-cyclopentène (A). Dans les trois solvants, la distribution du D dans l'hydrocarbure conjugué est différente selon qu'il est issu d'un tosylate 1- ou 2-deutéié (*tab. 2*). Mais la présence des 3 structures **A**, **A'** et **A''**, dans tous les cas, indique qu'une partie au moins se forme à partir d'un carbocation tertiaire i_H [2-9] ou par dégradation du produit de substitution tertiaire **E** [2-5]. Nous avons évalué le pourcentage de phényl-1-cyclopentène qui provient des structures tertiaires en appliquant le même mode de calcul que celui utilisé lors de l'éthanololyse des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle 1- et 2-deutéiés [2], et en prenant l'hypothèse que i_H (ou **E**) donne 30% de **A**, 10% de **A'** et 60% de **A''** [2-5][7][9].

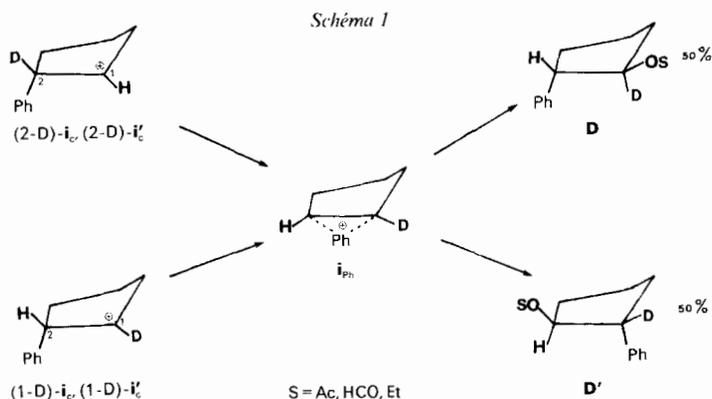
Les résultats mettent en évidence que dans l'AcOH la majeure partie de l'hydrocarbure conjugué se forme à partir de i_H , la fraction *R* non-issu de cet intermédiaire étant de 33,3 et 17% soit 23 et 10,4% de la totalité des produits respectivement formés à partir des substrats 1- et 2-deutéiés (*tab. 4*). L'interprétation des résultats dans l'HCOOH est rendue délicate à cause des phénomènes de protonation/déprotonation qui conduisent de manière irréversible, à partir des hydrocarbures de structure **A** et **A''**, à la structure **A'** (phényl-1-cyclopentène non-deutéié) [4][5][11]. Toutefois en opérant à 20° et en limitant la durée de la formolyse [3], nous avons pour le substrat 1-deutéié un pourcentage de structure **A/A'/A''** de 25:15:60, qui permet de penser que la quasi totalité de l'hydrocarbure conjugué provient de i_H ou de **E**.

Dans l'EtOH, la fraction *R* est fortement majoritaire: respectivement 91,5 et 89% de l'hydrocarbure conjugué provenant des tosylates (1-D) et (2-D) correspondant à 24,7 et 19,5% de l'ensemble des produits (*tab. 4*). En tenant compte du pourcentage de produit de substitution tertiaire **E**, la contribution totale de l'intermédiaire i_H à la formation des produits de l'éthanololyse est de 19,3% pour (1-D) et 15,5% pour (2-D) (*tab. 4*).

Produits de rétention de configuration D. Les produits de substitution *trans*, dans les trois solvants, présentent une répartition identique du D qu'ils soient issus du substrat 1-deutéié ou 2-deutéié (50% de **D** et 50% de **D'**; *tab. 3*). Le processus de formation de

Tab. 4. Variations, en fonction du solvant, des contributions des intermédiaires i_H , i_{Ph} et des différents processus d'évolution, lors de solvolyses du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle

Solvant	Substrat	% de l'intermédiaire i_H	% de la fraction <i>R</i>	% de retour à partir de i_{Ph}	% de B issue de i_{Ph}	% de l'intermédiaire i_{Ph}
AcOH	(1-D)	47	23	20	30	6,6
	(2-D)	51,6	10,4	20	20	8,7
HCOOH	(1-D)	50	0	10	60	39
	(2-D)	43,5	0	24	56	44,4
EtOH	(1-D)	19,3	24,7	8	0	3
	(2-D)	15,5	19,5	14	6	3,8



ces produits de rétention de configuration implique donc l'existence d'un même intermédiaire, qui serait l'ion ponté phénonium i_{ph} . Ce résultat est en accord avec le fait que le *trans*-acétate de phényl-2-cyclopentyle résultant de l'acétolyse du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle optiquement actif, a un pourcentage de 97% de racémisation [9].

Produits d'inversion de configuration C. Les produits de substitution *cis* présentent par rapport au tosylate de départ une migration apparente du D de 4 à 12% selon le solvant (tab. 3). Ces résultats sont à rapprocher de la racémisation de 13% que constate *Brown* pour le *cis*-acétate de phényl-2-cyclopentyle issu de l'acétolyse du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle optiquement actif et qu'il attribue à l'existence 'de ce que l'on pourrait appeler processus de retour associé à la voie de participation de l'aryle' [9].

Phényl-1-cyclopentène (B). L'hydrocarbure non-conjugué présente, selon le solvant, 5–35% de structure **B'** lorsqu'il est issu du substrat (1-D) et 10–40% lorsqu'il provient du substrat (2-D) (tab. 3); cependant le processus de retour à l'espèce covalente à partir de i_{ph} qui affecte l'ensemble des produits ne peut expliquer qu'une faible partie du 'déplacement apparent du D'. Le phényl-3-cyclopentène ne se forme donc pas uniquement à partir du carbocation secondaire i_c (réarrangé ou non-réarrangé) mais également à partir de l'ion phénonium i_{ph} qui conduit à 50% de structure **B** et 50% de structure **B'** (schéma 3). Une telle interprétation permet également d'expliquer le pourcentage d'hy-

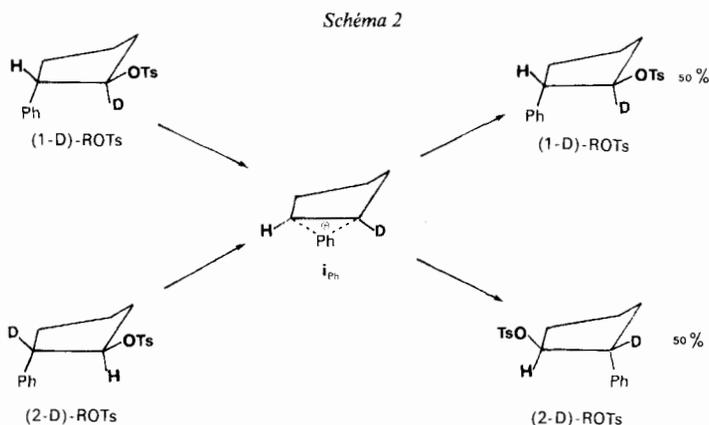
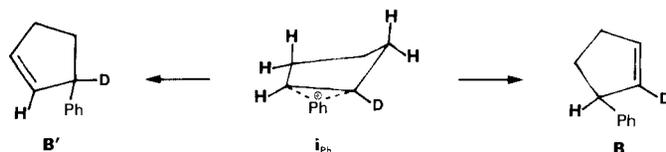


Schéma 3



drocarbure non-conjugué racémisé (46%) observé dans l'acétolyse du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle optiquement actif, alors que seulement 13% pouvaient être attribués au processus de retour à l'espèce covalente à partir de l'ion phénonium i_{Ph} .

2.2. Effets isotopiques du D–C(2). 2.2.1. Effets isotopiques cinétiques du D–C(2). Les effets isotopiques cinétiques du D–C(2) expérimentaux diffèrent selon la nature du solvant et sont toujours beaucoup plus faibles, dans le cas du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle (tab. 5), que ceux observés avec les diastéréoisomères *cis* [2]. La discussion des résultats du paragraphe précédent a montré que plusieurs processus concurrents se déroulent à partir de la paire d'ions classique issue de l'ionisation et que la contribution de chacun dépend du solvant. L'analyse de la répartition du D a permis de déterminer les précurseurs de la plupart des produits de solvolysse et d'évaluer l'importance des différents processus. Les incertitudes, qui subsistent notamment quant à l'origine de l'hydrocarbure conjugué non-issu de i_H (fraction R), pourraient être levées en comparant les valeurs expérimentales des effets isotopiques cinétiques du D–C(2) aux valeurs calculées en postulant, comme dans le cas des *cis*-tosylates diastéréoisomères, que les étapes ultérieures à l'ionisation ont une influence prépondérante sur la vitesse globale [2].

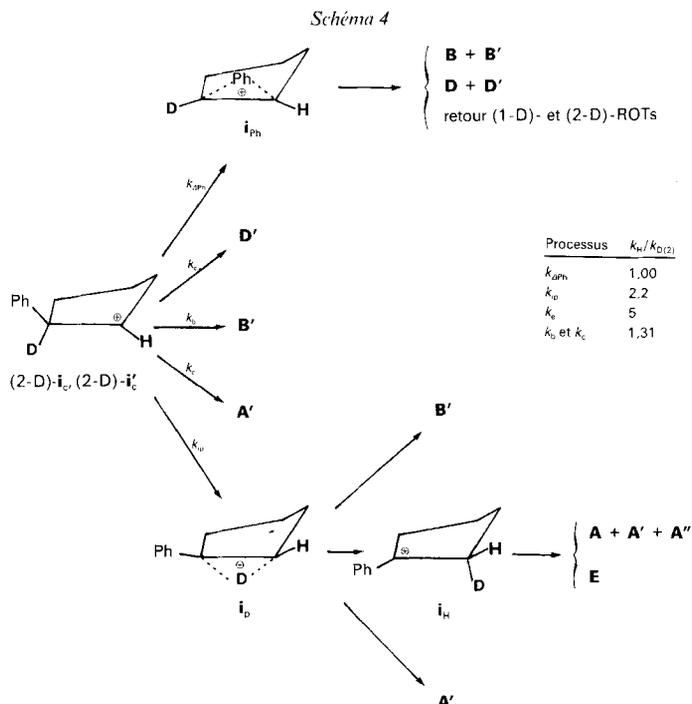
Nous avons procédé au calcul des rapports $k_H/k_{D(2)}$ selon la méthode décrite pour les substrats de configuration *cis* [2]. Dans le cas du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle, il faut tenir compte de l'existence de l'ion ponté phénonium qui est le précurseur direct d'une partie des produits de solvolysse, mais qui est également responsable du phénomène de retour à l'espèce covalente (schéma 2) entraînant la coexistence, après l'ionisation, des paires d'ions de contact (2-D)- i_c et (1-D)- i_c dont les fractions sont respectivement (1- Q) et Q .

Trois types de calculs ont été effectués, correspondant aux situations limites exposées ci-après, à partir des données des tab. 1–5. a) L'étape déterminante est l'ionisation de l'espèce covalente en la paire d'ions de contact classique i_c . La fraction (1- Q) subit l'effet isotopique du D–C(2) correspondant à $k_H/k_{D(2)} = 1,31$ (effet hyperconjuguatif proche du maximum) [12–16] tandis que la fraction Q subit l'effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(1)} = 1,12$ [17–21].

 Tab. 5. Comparaison du rapport $k_H/k_{D(2)}$ expérimental aux valeurs calculées selon les différentes hypothèses a, b et c

Solvant	$k_H/k_{D(2)}$ observé	$k_H/k_{D(2)}$ hypothèse a ^{a)}	$k_H/k_{D(2)}$ hypothèse b ^{a)}	$k_H/k_{D(2)}$ hypothèse c ^{a)}
AcOH	1,40 ± 0,01	1,288	1,689	1,620
HCOOH	1,26 ± 0,02	1,284 → 1,299	1,342 → 1,355	1,342 → 1,355
EtOH	1,34 ± 0,01	1,295 → 1,301	1,586 → 1,603	1,478 → 1,495

^{a)} Les relations utilisées pour le calcul sont données dans la partie *exper.* du mémoire [2].



b) L'étape déterminante est la formation concurrente, à partir du carbocation classique, des intermédiaires i_H, i_{Ph} et des produits issus du carbocation classique (selon le schéma 4). Pour chaque contribution nous avons retenu les rapports k_H/k_D suivants:

$k_H/k_{D(1)} = 1,20$ pour les produits ou intermédiaires issus de la fraction Q 1-deutérié (valeur retenue lors de l'étude [1] des effets isotopiques du D-C(1)).

$k_H/k_{D(2)} = 2,2$ pour la formation de i_H [3][22–25] (voie k_{i_H}).

$k_H/k_{D(2)} = 1,0$ pour la formation de i_{Ph} [3][17][18] (voie $k_{i_{Ph}}$).

$k_H/k_{D(2)} = 1,31$ pour la proportion de produit de substitution *cis* et de phényl-3-cyclopentène issus du carbocation classique [26–30].

$k_H/k_{D(2)} = 5$ lorsqu'il s'agit d'une élimination dans l'étape déterminante [31]; c'est une première hypothèse pour la formation à partir du carbocation classique de la fraction R d'hydrocarbure conjugué qui ne provient pas du carbocation tertiaire i_H ; d'après le tab. 6, $R = \% (\Sigma A + E) - \% i_H$.

c) L'étape déterminante est la formation concurrente de i_D , de i_{Ph} et des produits issus du carbocation classique. La différence avec la situation précédente réside uniquement

Tab. 6. Effets isotopiques expérimentaux et calculés du D-C(2) sur les rapports $\%R/\%C$ et $\%i_p/\%C$

	Hypothèse b (élimination sur i_c)			Hypothèse c (élimination sur i_p)		
	observé	calculé		observé	calculé	
Solvant	$(k_e/k_s)_H$	$(k_e/k_s)_{D(2)}$	$(k_e/k_s)_{D(2)}$	$(k_{ip}/k_s)_H$	$(k_{ip}/k_s)_{D(2)}$	$(k_{ip}/k_s)_{D(2)}$
EtOH	24,7/44	19,5/53	7,8/53	42/47	35/53	28,2/53
AcOH	20/15	11/18,5	6,5/18,5	71/15	62/18,5	52,1/18,5

dans la formation de $\dot{\mathbf{i}}_p$ précurseur de la totalité de l'hydrocarbure conjugué ($k_e = 0$) et du produit de substitution tertiaire; la formation de $\dot{\mathbf{i}}_p$ se traduisant par un rapport $k_H/k_{D(2)} = 2,2$ [3] [22–25] (voie k_{ip}).

La comparaison des valeurs expérimentales du rapport $k_H/k_{D(2)}$ aux valeurs calculées [2] en fonction des hypothèses *a*, *b* et *c* (tab. 5) nous amène aux conclusions suivantes:

L'hypothèse *a* paraissait peu compatible avec les effets isotopiques du D–C(1). Les résultats du tab. 5 permettent de l'écarter définitivement. Le calcul conduit en effet à un rapport $k_H/k_{D(2)}$ pratiquement identique dans les trois solvants (de l'ordre de 1,29), or l'expérience donne des valeurs très différentes selon les milieux.

On ne peut pas dire que la formation concurrente des intermédiaires $\dot{\mathbf{i}}_{ph}$, $\dot{\mathbf{i}}_H$ (ou $\dot{\mathbf{i}}_p$) et des produits issus du carbocation classique soit l'étape déterminante puisque les valeurs expérimentales du rapport $k_H/k_{D(2)}$ sont inférieures aux valeurs calculées selon les hypothèses *b* et *c*. Nous pensons cependant que cette étape *a*, pour deux raisons, a une grande influence sur la vitesse globale. Premièrement, la variation des rapports expérimentaux en fonction du solvant est étroitement associée aux contributions respectives des intermédiaires $\dot{\mathbf{i}}_{ph}$, $\dot{\mathbf{i}}_H$ (ou $\dot{\mathbf{i}}_p$) et des produits issus du carbocation classique. Deuxièmement, ces rapports suivent en fonction du solvant la même évolution que les valeurs calculées dans les hypothèses *b* et *c*.

2.2.2. *Effets isotopiques du D–C(2) sur les proportions des produits formés.* La comparaison des effets isotopiques cinétiques du D–C(2) observés et calculés ne permet pas de préciser l'origine de la fraction *R* de l'hydrocarbure conjugué qui dans l'EtOH et l'AcOH ne provient pas de $\dot{\mathbf{i}}_H$, les hypothèses *b* et *c* étant toutes deux plausibles. Nous venons de démontrer que les intermédiaires $\dot{\mathbf{i}}_H$ ou $\dot{\mathbf{i}}_p$ se forment dans une étape qui est postérieure à l'ionisation et qui a une grande influence sur la vitesse. L'effet isotopique du D–C(2) diminuera la contribution de ces intermédiaires et entraînera un pourcentage plus faible des produits correspondants ($\Sigma \mathbf{A} + \mathbf{E}$). Sur la base des effets isotopiques cinétiques, il est possible de calculer l'influence du D–C(2) sur les proportions de produits ou intermédiaires selon les hypothèses *b* et *c*. En se référant au schéma 3 (voies k_s, k_e et k_{ip}) on peut espérer déterminer l'origine de la fraction *R* de l'hydrocarbure conjugué non issue de $\dot{\mathbf{i}}_H$.

Si *R* résulte d'une élimination (k_e) sur le carbocation classique (hypothèse *b*), sa formation est concurrente de celle de tous les produits ou intermédiaires issus directement de ce carbocation. Quelle que soit l'influence de cette étape sur la vitesse globale, l'effet isotopique correspondant entraînerait $k_H/k_{D(2)} = 5$, tandis que pour le produit de substitution *cis* (k_s) par exemple, on aurait $k_H/k_{D(2)} = 1,31$. Nous avons calculé (voir partie expér.) l'influence relative de l'effet isotopique du D–C(2) sur la formation de la fraction *R* et du produit de substitution *cis* *C*. Cela revient à déterminer la valeur des rapports (%*R*/%*C*)_{D(2)} en fonction du rapport expérimental (k_e/k_s)_H et des effets isotopiques correspondants (tab. 6). Pour simplifier de calcul nous avons négligé les conséquences du retour à partir de l'ion phénonium qui n'affecte la formation de ces produits que pour 10% au maximum (tab. 4).

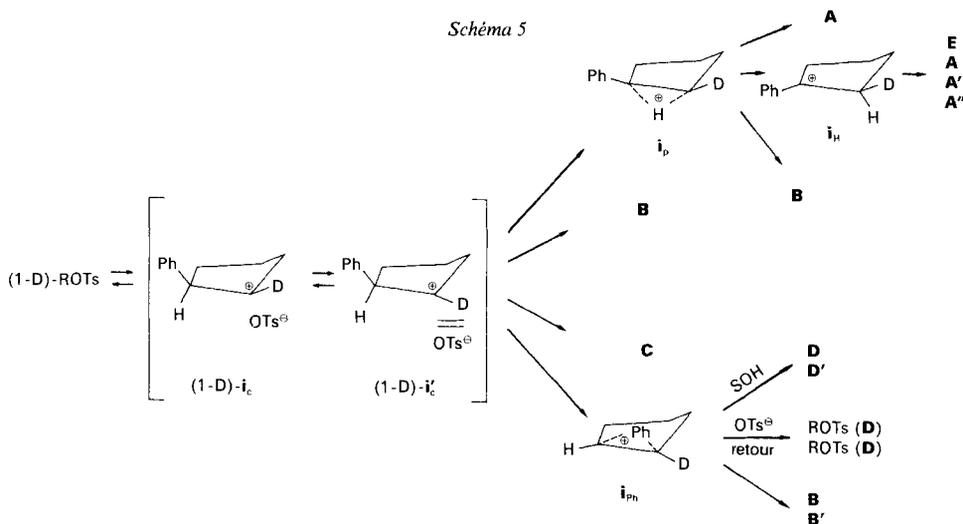
Si l'intermédiaire $\dot{\mathbf{i}}_p$ est le précurseur de tout l'hydrocarbure conjugué (hypothèse *c*), la fraction *R* se forme sur $\dot{\mathbf{i}}_p$ comme dans le cas de la solvolysse du diastéréoisomère *cis*, et selon le schéma 4 on aura $k_e = 0$ et (k_{ip}/k_s)_H = (% $\dot{\mathbf{i}}_p$ / % *C*)_H, alors la totalité de l'hydrocarbure conjugué et du produit de substitution tertiaire éventuel subira l'effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(2)} = 2,2$ qui résulte de la formation de $\dot{\mathbf{i}}_p$ (k_{ip}) en compétition, entr'autres, avec la formation du produit de substitution *cis* (k_s) pour lequel $k_H/k_{D(2)} = 1,31$.

Nous avons calculé comme précédemment l'influence relative de l'effet isotopique du D–C(2) sur la formation du produit de substitution *cis* et de l'ensemble hydrocarbure conjugué/produit de substitution tertiaire.

Les effets isotopiques expérimentaux et calculés du D–C(2) (*hypothèses b et c*) sur les rapports %R/%C et % i_p /%C (*tab.6*) font apparaître que l'*hypothèse b* conduirait pour le tosylate 2-deutéié à une fraction R deux fois plus faible que celle observée dans l'AcOH et l'EtOH; par contre, dans l'*hypothèse c*, l'écart entre les résultats expérimentaux et calculés n'excède pas 20% et cet écart aurait été encore plus faible si nous avions pris en compte le phénomène de retour à l'espèce covalente à partir de l'ion phénonium.

Ces résultats permettent de conclure que l'intermédiaire ponté i_p est le précurseur direct ou indirect de la totalité de l'hydrocarbure conjugué et du produit de substitution tertiaire dans les trois solvants.

3. Conclusion. – La discussion de l'ensemble des résultats obtenus pour la solvolysse du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle nous conduit à proposer, dans les trois solvants étudiés, le mécanisme réactionnel illustré dans le cas du tosylate 1-deutéié par le schéma 5, qui présente les caractéristiques suivantes:



a) Le produit de substitution *cis*, une partie de l'hydrocarbure non-conjugué, les carbocations i_p et i_{ph} se forment concurremment à partir du carbocation secondaire classique issu de l'ionisation non-assistée du substrat [1]. Nous avons représenté ce carbocation à l'état de paire d'ions de contact i_c et paire d'ions séparés par le solvant i'_c pour tenir compte des exigences stériques de la migration de l'atome H–C(2), de l'influence du LiClO₄ sur la vitesse et de l'amplitude des effets isotopiques cinétiques du D–C(1) [1].

b) L'ion phénonium i_{ph} donne le produit de substitution *trans*, une partie de l'hydrocarbure non-conjugué et subit le retour à l'espèce covalente. Ce retour entraîne la racémisation partielle et le réarrangement du D constatés pour le produit de substitution *cis*, et il est en partie responsable des mêmes phénomènes constatés pour l'hydrocarbure non-conjugué.

c) L'ion ponté i_p est le précurseur du carbocation tertiaire i_H et aussi de la partie de l'hydrocarbure conjugué (fraction R) qui ne se forme pas sur i_H . Comme dans le cas du *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle, on ne peut exclure qu'une faible proportion de l'hydrocarbure non-conjugué résulte d'une élimination sur i_p [2].

d) Le carbocation tertiaire i_H donne, par attaque du solvant, du produit de substitution tertiaire (stable uniquement dans l'EtOH) et, par élimination, une fraction importante $(1-R)$ de l'hydrocarbure conjugué.

L'examen des effets isotopiques du D-C(1) et D-C(2) a permis de montrer que l'étape déterminante n'est ni la formation de la paire d'ions de contact i_c , ni la dissociation de i_c en i'_c , ni la formation concurrente à partir du carbocation secondaire des intermédiaires i_p , i_{ph} , du produit de substitution *cis* et d'une partie de l'hydrocarbure non-conjugué. Cependant, les valeurs des rapports $k_H/k_{D(2)}$ dans les trois solvants indiquent que c'est cette dernière étape qui a l'influence la plus importante sur la vitesse globale.

Ce schéma réactionnel s'applique à l'acétolyse, la formolyse et l'éthanololyse, mais la contribution des différents intermédiaires conduisant aux produits dépend de la nature du solvant. La proportion des produits issus de l'ion phénonium augmente avec le pouvoir ionisant et l'acidité [32] du solvant, mais l'amplitude de cette variation est moins importante que pour les sulfonates de phényl-2-éthyle [17][33-35] et de phényl-1-propanyle-2 [36][37]. On peut expliquer ce phénomène par la compétition entre i_{ph} et i_p particulièrement favorable à ce dernier, dans les système *trans*-phényl-2-cyclopentyle, du fait que le site H-C(2) est du type méthyne (relâchement plus facile que pour un site méthylène) et parce que l'axe de l'orbitale H-C(2) a une orientation privilégiée pour recouvrir l'orbitale p_z du site cationique. Le pourcentage des produits d'inversion de configuration augmente avec la nucléophilie du solvant comme on pouvait s'y attendre (44% dans l'EtOH). Cette proportion est cependant beaucoup moins élevée que dans le système phényl-1-propanyle-2 (87% dans l'EtOH) [38], car la contribution de l'ion ponté hydrogénium (> 40%) est encore importante.

Nous avons montré par ailleurs [4] que le processus réactionnel qui vient d'être décrit s'applique à la solvololyse des différents *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle.

Partie expérimentale

Généralités. V. [1][2].

Effets isotopiques cinétiques du D-C(2) expérimentaux et calculés. Les valeurs $k_H/k_{D(2)}$ expérimentales ont été obtenues à partir des constantes de vitesse titrimétriques (k_t) déterminées simultanément pour les *p*-toluènesulfonates 2-deutérié et non-deutérié [1][2]. La méthode de calcul des effets isotopiques cinétiques du D-C(2) est donnée dans le précédent mémoire [2].

Calcul des effets isotopiques du D-C(2) sur le pourcentage de produits formés. Ce calcul concerne les intermédiaires ou les produits qui se forment directement à partir du carbocation classique i_c . Quelle que soit l'influence de la vitesse de formation de ces intermédiaires ou de ces produits sur la *vitesse globale*, les effets isotopiques sur les proportions d'intermédiaires ou produits sont la traduction des effets isotopiques cinétiques sur ces réactions concurrentes qui se traduisent par les rapports k_H/k_D discutés dans [2].

Nous avons dans ce mémoire (*chap.* 2.2.2) envisagé l'*hypothèse b* (formation de la fraction R , d'hydrocarbure conjugué non issu de i_H , par élimination à partir de i_c) et l'*hypothèse c* (formation directe ou indirecte de tout l'hydrocarbure conjugué à partir de i_p).

Si l'on considère l'*hypothèse b*, la fraction R contient exclusivement l'hydrocarbure conjugué A' formé selon la constante de vitesse k_c avec un effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(2)}$ voisin de 5, la formation de cette fraction R est concurrente de celle du produit de substitution *cis* C' qui a lieu selon une constante de vitesse k_s (notation du schéma 7 de l'article précédent [2]) avec un effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(2)}$ voisin de 1,31. On aura pour le substrat non-deutérié $(k_c/k_s)_H = (R/C')_H$ et pour le substrat 2-deutérié $(k_c/k_s)_{D(2)} = (R/C')_{D(2)}$.

On en déduit $\frac{(R/C')_{D(2)}}{(R/C')_H} = \frac{(k_e/k_s)_{D(2)}}{(k_e/k_s)_H}$. Le rapport $(R/C')_{D(2)}$ calculé sera $(R/C')_{D(2)} = (R/C')_H \cdot (1,31/5)$ que l'on comparera au rapport $(R/C')_{D(2)}$ expérimental.

Ayant constaté que les *p*-toluènesulfonates 1- et non-deutériés donnaient, en général, des proportions de produits très voisines, nous avons estimé pour le calcul que la proportion *R* pour le substrat non-deutérieré est la même que celle trouvée pour le substrat 1-deutérieré.

Si l'on considère l'hypothèse *c*, la formation de l'ion hydrogénéium i_p selon la constante de vitesse k_{ip} avec un effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(2)}$ voisin de 2,2 est concurrente de la formation du produit de substitution *C'* qui a lieu selon une constante de vitesse k_s avec un effet isotopique correspondant à $k_H/k_{D(2)}$ voisin de 1,31. On aura donc $(k_{ip}/k_s)_H = (i_p/C')_H$ pour le substrat non deutérié et $(k_{ip}/k_s)_{D(2)} = (i_p/C')_{D(2)}$ pour le substrat 2-deutérieré.

Donc $\frac{(i_p/C')_{D(2)}}{(i_p/C')_H} = \frac{(k_{ip}/k_s)_{D(2)}}{(k_{ip}/k_s)_H}$.

Le rapport $(i_p/C')_{D(2)}$ calculé sera $(i_p/C')_{D(2)} = (i_p/C')_H \cdot (1,31/2,2)$ que l'on comparera au rapport $(i_p/C')_{D(2)}$ expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Ronco, J. P. Petit, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 648.
- [2] G. Ronco, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 658.
- [3] R. Guyon, G. Ronco, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 388.
- [4] G. Ronco, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
- [5] J. P. Petit, thèse de doctorat d'Université, Amiens, 1987.
- [6] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4287.
- [7] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5051.
- [8] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4286.
- [9] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5043.
- [10] C. Reichardt, 'Effets de solvant en chimie organique', Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 15.
- [11] G. Ronco, J. P. Petit, P. Villa, en préparation.
- [12] S. Winstein, D. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1154.
- [13] E. F. Jenny, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta* **1958** 41, 807.
- [14] A. H. Fainberg, G. C. Robinson, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2777.
- [15] S. Winstein, E. Clippinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2784.
- [16] S. Winstein, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 459.
- [17] W. H. Saunders, S. Asperger, D. H. Edison, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2421.
- [18] W. H. Saunders, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3586.
- [19] P. Laszlo, Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2412.
- [20] T. Ando, H. Yamataka, H. Morisaki, J. Yamawaki, J. Kuramochi, Y. Yukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 430.
- [21] V. J. Shiner, J. J. Tai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 436.
- [22] D. J. Cram, J. Tadanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2737.
- [23] V. J. Shiner, J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1382.
- [24] S. Winstein, J. Takahashi, *Tetrahedron* **1958**, 2, 316.
- [25] P. Villa, thèse de doctorat ès sciences, Montpellier, 1968.
- [26] V. J. Shiner, J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 945.
- [27] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Susuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2326.
- [28] V. J. Shiner, *Tetrahedron* **1959**, 2, 243.
- [29] V. J. Shiner, J. S. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2416.
- [30] D. E. Sunko, I. Szele, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5000.
- [31] C. H. de Puy, G. F. Morris, J. S. Smith, R. J. Smat, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2421.
- [32] C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 502.
- [33] S. Winstein, R. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4801.
- [34] S. Winstein, C. R. Lindgren, H. Marshall, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 147.
- [35] L. L. Reich, A. F. Diaz, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2256.
- [36] S. Winstein, H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1120.
- [37] A. F. Diaz, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4300.
- [38] G. Launay, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
- [39] D. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3863.