

VITESSE D'ADDITION DE HCN SUR QUELQUES CETONES ALICYCLIQUES

J. JULLIEN\* & G. LAMATY

Laboratoire de CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE DE L'E.N.S.C.M.

8, rue de l'Ecole Normale - MONTPELLIER

(Received 17 March 1964)

En vue d'étudier les influences structurales lors des réactions d'additions nucléophiles sur les carbonyles, nous avons mesuré la vitesse de formation, et la constante d'équilibre, de quelques cyanhydrines alicycliques. Nous présentons ici les résultats relatifs aux cétones cyclaniques les plus représentatives : nos mesures ont été faites dans l'eau-alcool 50/50 en volume, à 27° et 42°C (300 et 315°K), en milieu tamponné à pH 4 par le mélange  $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$ . Nous indiquons dans le tableau ci-joint, outre les constantes de vitesse et d'équilibre, absolues et relatives, à 27°C, les enthalpies et entropies d'activations et d'équilibration.

Dans le tableau I on a exprimé :

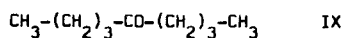
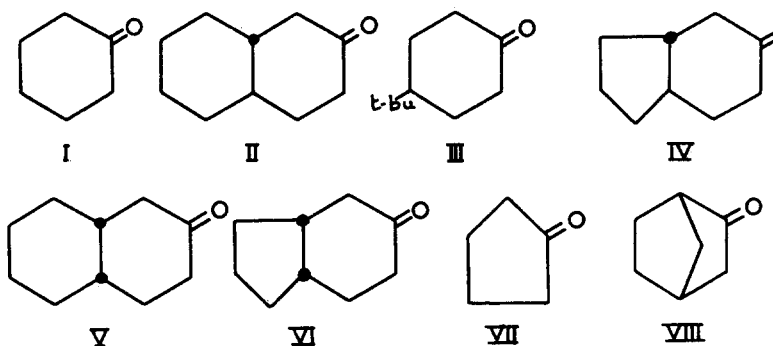
|   |  |
|---|--|
| $k_2$ en $\text{min}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$          | $K$ en $\text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$   |
| $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta H$ en $\text{Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ | $\Delta S^\ddagger$ et $\Delta S$ en $\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ . |

Précision des résultats :  $\pm 2\%$  sur  $k_2$  et  $K$  ce qui entraîne  
 $\pm 2 \text{ Kc}$  sur  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta H$  et  $\pm 3$  unités d'entropie sur  $\Delta S^\ddagger$  et  $\Delta S$ .

\* Adresse actuelle : Laboratoire de CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE,  
Faculté des Sciences de PARIS -Centre d'ORSAY (S&O)

- TABLE I -

|                       |      | $10^2 k_2$ | $k_2$ rel. | $\Delta S^\ddagger$ | $\Delta H^\ddagger$ | K    | K rel. | $\Delta S$ | $\Delta H$ |
|-----------------------|------|------------|------------|---------------------|---------------------|------|--------|------------|------------|
| Cyclohexanone         | I    | 4,50       | 23,7       | -19,4               | 14,2                | 971  | 37,9   | -52        | -11,8      |
| Trans Décalone-2      | II   | 4,30       | 23,2       | -23,6               | 12,9                | 952  | 37,1   | -52        | -11,7      |
| t-but-4 cyclohexanone | III  | 3,67       | 19,3       | -27,8               | 11,7                | 413  | 16,2   | -51,1      | -11,1      |
| Trans Hydrindanone-5  | IV   | 3,60       | 18,9       | -23,9               | 12,9                | 185  | 7,2    | -37,5      | - 6,4      |
| Cis Décalone-2        | V    | 1,43       | 7,5        | -20,4               | 14,5                | 330  | 12,9   | -51        | -10,8      |
| Cis Hydrindanone-5    | VI   | 0,88       | 4,6        | -21,8               | 14,4                | 147  | 5,8    | -48        | - 9,5      |
| Cyclopentanone        | VII  | 0,190      | 1,0        | -17,5               | 16,6                | 25,6 | 1,0    | -49        | - 8,8      |
| Norcamphre            | VIII | 0,043      | 0,23       | -27,8               | 14,0                | 18,6 | 0,73   | -28        | - 2,3      |
| di n-butylestane      | IX   | 0,158      | 0,83       | -29,2               | 13,2                | 18,5 | 0,73   | -62        | -12,4      |



La plupart des coefficients de température évalués en terme d'énergie ou en terme d'entropie ne présentent pas d'écarts significatifs, et nous considérons en outre, comme on l'a fait remarquer (1), que "l'énergie libre d'activation est plus appropriée que l'énergie d'Arrhénius pour la discussion des effets structurels car, lorsque les écarts de vitesse deviennent petits, la première quantité à montrer des irrégularités inintelligibles est l'énergie d'Arrhénius". Nous ne discuterons donc que

les constantes de vitesse  $k_2$  de la réaction d'addition, en faisant remarquer cependant que nos résultats ne corroborent pas ceux d'ANTEUNIS, ALDERWEIRELDT et ACKE (8) quant à la conformation de la cyclohexanone : l'entropie de réaction de la cyclohexanone est égale à celle de la trans décalone-2, molécule pour laquelle une conformation flexible est extrêmement improbable.

Au contraire les variations de constante de vitesse sont significatives et correspondent à un mécanisme réactionnel clair ; il est reconnu que les espèces réagissantes sont d'une part une molécule de cétone, d'autre part, un ion  $CN^-$  et que la réaction n'est pas soumise à une catalyse électrophile appréciable (3).

On retrouve la différence de réactivité habituelle entre le cycle en  $C_5$  et celui en  $C_6$  pour ce genre de réactions : le rapport des vitesses entre la cyclohexanone et la cyclopentanone est égale à 24 à 27°C. Ceci suggère, une fois encore, l'intervention des interactions de non liaison dans le passage d'un C tricoordonné à un C tétracoordonné, qui est "favorisée" dans les cycles hexagonaux et "défavorisée" dans les cycles pentagonaux.

Des remarques analogues se dégagent pour le cas du nor-camphre, dans lequel ces interactions de "non-liaison" sont maximales dans l'état de transition : il fixe HCN 103 fois plus lentement que la cyclohexanone et 4 fois plus lentement que la cyclopentanone. L'examen des modèles moléculaires montre que les H portés par le C7 du nor-camphre ne peuvent pas créer d'encombrement stérique important ; ils sont, en particulier, moins gênants que les H axiaux en 3 et 5 du cyclohexane. La faible réactivité du nor-camphre ne saurait donc être expliquée par leur intervention.

Les cycles géométriquement semblables à la cyclohexanone (c'est-à-dire considérés, d'après nos calculs, notamment (5), comme de conformation chaise) : tertibutyl-4 cyclohexanone, trans décalone-2, et trans hydrindanone-5 ont des vitesses de réaction tout à fait comparables à celles de la cyclohexanone (les distorsions apportées par le second cycle sont nulles dans les deux premiers cas, ou faibles dans le troisième)

Le problème posé par la cis décalone-2 et par la cis hydrindanone-5 est, par contre, plus intéressant : le ralentissement par rapport à la cyclohexanone est net ; la vitesse est divisée par un facteur 3 pour le premier produit, par un facteur 5 pour le second ; ce ralentissement est inexplicable si l'on admet, comme on le fait habituellement, que le cycle porteur du carbonyle est sous forme chaise dans ces 2 composés car il n'y a aucune raison de trouver une vitesse sensiblement différente de celle de la cyclohexanone : dans les 2 cas l'inspection des modèles montre que le carbonyle est bien dégagé et rien ne vient gêner l'approche du nucléophile.

Une explication plausible est d'attribuer à la cis décalone-2 une conformation "croisée" et à la cis hydrindanone-5 une conformation proche du "bateau". Le calcul des angles de rotation autour de chaque liaison C-C nous montre bien que l'on se trouve, pour les 2 cas, dans une situation intermédiaire à celles rencontrées dans la cyclohexanone et la cyclopentanone : il est par conséquent normal (du point de vue défendu ici) que les vitesses soient intermédiaires par rapport à celles de ces deux produits.

Une troisième cétone pourrait se trouver aussi largement représentée par la conformation "croisée" de la forme flexible : il s'agit de l'isopropylidène-4 cyclohexanone, que nous n'avons pas fait figurer dans le tableau I, et dont la constante de vitesse relative est environ 10. Elle réagirait donc 2,5 fois moins vite avec HCN que la cyclohexanone elle-même. C'est malheureusement un produit qui, dans nos mains, n'a pas pu être purifié parfaitement et qui n'a donné que des résultats médiocrement reproductibles (+ 10 %). Dans la mesure où on peut retenir ce résultat, comme l'étude géométrique et mécanique de ce cycle (5) suggère une structure flexible, il constitue une indication en faveur de l'explication ci-dessus.

A notre connaissance cette hypothèse n'a été ni confirmée ni infirmée irréfutablement depuis l'époque où elle a été émise (5). Les travaux de ALI et OWEN (4) sur les cis décalinediols-2,3 et ceux de GRANGER et NAU (7) sur les hydrindanediols-5,6 ne permettent pas à notre avis de trancher. (La vitesse d'oxydation de ces diols par le tétracétate de plomb, l'emplacement des bandes de vibrations OH libres et liées dans

leurs spectres I-R, ne s'accrochent pas mieux que l'hypothèse d'un cycle "chaise" et d'un cycle "flexible"). La stabilité plus grande de la forme chaise par rapport à n'importe laquelle des formes flexibles plaide évidemment en faveur de la forme chaise, mais l'encombrement stérique apporté par la jonction en "cis" de 2 cycles entraîne des interactions entre H non liés dont il est difficile d'évaluer l'importance. Les moments dipolaires des androstanediones-3,17  $5\alpha$  et  $5\beta$  (2) montrent cependant que, dans certains cas, il peut exister une proportions non négligeable des formes évoquées ici.

Récemment, enfin, MONIZ et DIXON (6) ont observés pour les trans décaline et hydrindane les mêmes caractéristiques spectrales à la température ambiante que celles qui sont observées à basse température pour le cyclohexane ; ceci suggère que dès la température ambiante les hydrogènes axiaux et équatoriaux sont distinguables pour ces produits, donc que leur structure est rigide (et présumée chaise). Au contraire le cis hydrindane donne des signaux qui dépendent de la température et ne suggèrent une structure rigide ou peu mobile qu'au-dessous de  $-110^\circ$  à  $-127^\circ$  ; de même le cis décaline à la température ambiante et au-dessous a les caractéristiques spectrales d'une structure mobile, en tous cas non rigide et non "lentement" mobile comme les "chaises" du cyclohexane à basse température. Nous pensons que ces données sont compatibles avec les structures suggérées par nos résultats cinétiques, savoir : conformation "croisée" (ou voisine) pour la cis décalone-2 et conformation "bateau" (ou voisine) pour le cis hydrindanone-5.

La dernière remarque est qu'il n'existe pas une corrélation linéaire absolue entre les constantes de vitesses et d'équilibre. Étant donné les caractères géométriques et mécaniques très voisins de l'état de transition et de l'état final admis dans cette réaction on peut attendre que les mêmes facteurs structurels qui règlent les vitesses règlent aussi l'équilibre : ce parallélisme attendu est assez généralement vérifié mais n'est cependant pas observé pour la trans hydrindanone et le nor-camphre ; nous considérons comme hasardeux d'interpréter d'aussi "petites différences" qui nous paraissent dépasser les possibilités actuelles du modèle utilisé et de nos connaissances expérimentales.

## R E F E R E N C E S

- (1) C.K. INGOLD "Structure and Mechanisms in Organic Chemistry"  
Cornell. U. Press. N.Y. 1953, p. 255.
- (2) H.R. NACE et R.B. TURNER - J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 4063.
- (3) W.J. SVIRBELY et J.F. ROTH - J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 3106.
- (4) M.E. ALI et L.N. OWEN, J. Chem. Soc. 2119, 1958.
- (5) G. LAMATY, Thèse Doctorat ès-Sciences MONTPELLIER 1959.
- (6) W.B. MONIZ et J.A. DIXON, J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 1671.
- (7) R. GRANGER, P.F.G. NAU, Mme J. NAU et C. FRANÇOIS, Bull. Soc. Chim.  
1962, 496.
- (8) M. ANTEUNIS, F. ALDERWEIRELDT et M. ACKE, Bull. Soc. Chem. Bel.  
1963, 72, 1797.