

CINETIQUE D'ACETOLYSE DE TOSYLATES β -ALLENIQUES

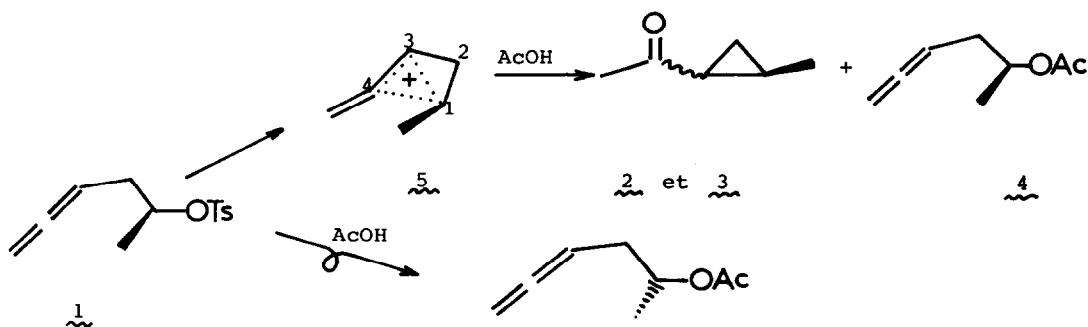
par M. Santelli et M. Bertrand

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
 Faculté des Sciences, Place Victor Hugo,
 13 - Marseille (3°) - France.

(Received in France 28 July 1969; received in UK for publication 13 August 1969)

L'étude de la nature des produits obtenus par solvolysse des tosylates β alléniques met en évidence une participation du doublet π en position homoallylique lors de la formation de l'état de transition (1). C'est ainsi que l'acétolyse du tosylate 1 optiquement actif conduit aux deux α -cyclopropylcétone 2 et 3 avec inversion de configuration du carbone asymétrique et rétention de l'activité optique (2), et à l'acétate β -allénique 4 avec rétention partielle de la configuration du carbone fonctionnel. Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que la réaction évolue suivant deux processus parallèles (schéma I) :

- le premier correspond à la formation d'un cation non classique 5[†] qui peut être attaqué par le solvant soit sur C₁, soit sur C₄. L'attaque sur C₄ conduira aux cyclopropylcétone avec inversion de configuration de C₁, tandis que l'attaque sur C₁ redonnera le système β -allénique avec rétention de configuration.
 - le second est un processus S_N2 (une faible composante S_N1 n'est pas exclue) et il a pour résultat la formation de l'acétate β -allénique 4' où la configuration est inversée.



[†] Le même cation peut donner les alcools cyclobutaniques tels que 7 ou 8.

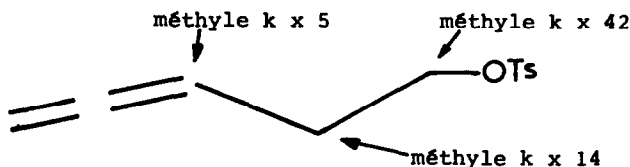
L'étude de la cinétique d'acétolyse de six tosylates β -alléniques diversement ramifiés (3) confirme l'hypothèse de la participation du doublet π . Les constantes de vitesse, les données thermodynamiques, et les différents produits obtenus par acétolyse sont rassemblés ci-après.

Ces résultats appellent quelques remarques :

- l'accélération par rapport aux composés saturés de même squelette est importante (de l'ordre de 400 pour le tosylate 10) (4).

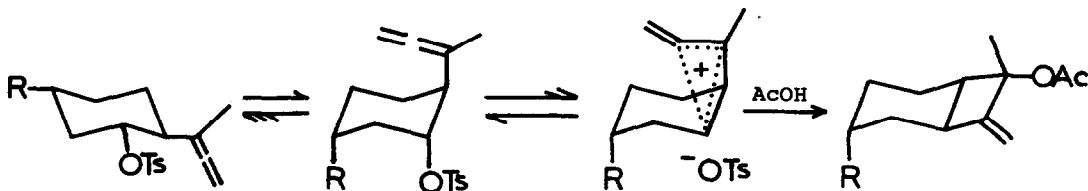
- l'influence des groupements méthyles est extrêmement nette quelle que soit leur position. Pour une température de 70 °C et pour les diverses positions du méthyle, la vitesse est multipliée par les facteurs suivants :

- 42 pour un méthyle lié au carbone fonctionnel;
- 14 pour un méthyle porté par le carbone en α ;
- 5 pour un méthyle porté par le carbone en β .



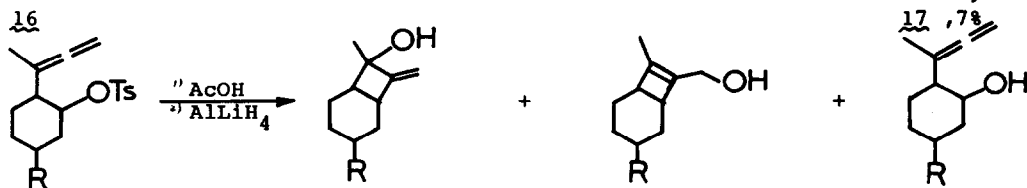
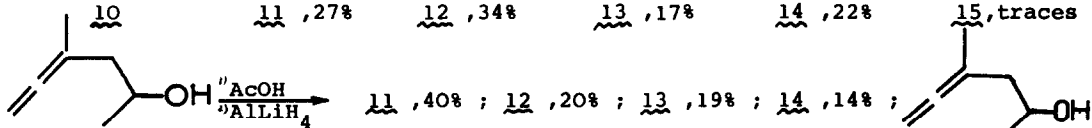
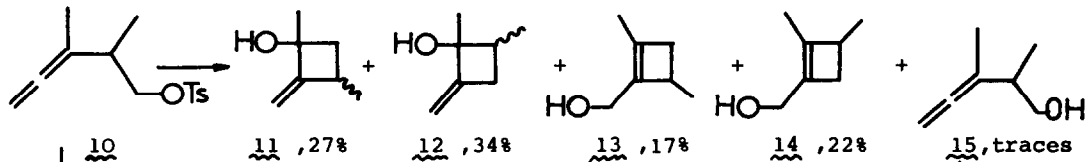
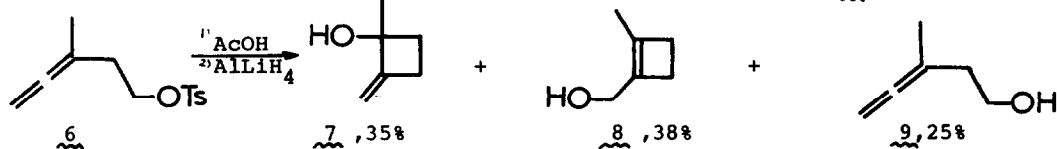
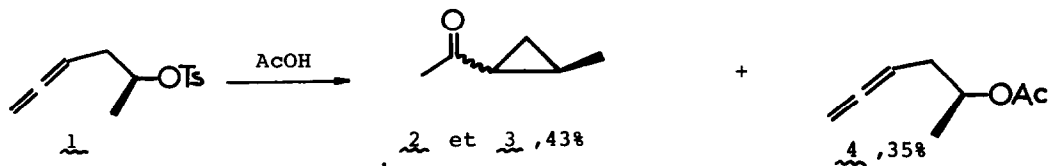
Ces données s'accordent avec l'hypothèse d'un intermédiaire non classique dans lequel le carbone primitivement lié au groupement libérable n'est pas le seul carbone déficient en électrons.

La faible accélération notée pour les deux tosylates cycliques 18 et 19 (qui sont tous deux substitués en α et β et devraient donc avoir une constante de vitesse d'acétolyse à 70°C de l'ordre de $200 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, alors que la constante déterminée expérimentalement est 28 fois plus petite pour 18 et 42 fois plus petite pour 19) est vraisemblablement la conséquence des contraintes imposées par le cyclohexane au niveau de l'état de transition conduisant au cation non-classique. Les interactions des substituants en position axiale rendent cet effet encore plus marqué dans le composé 19 (R = Me) que dans le composé 18 (R = H), ce qui explique que le pourcentage des produits cyclisés issus de 19 soit moindre.



R = H : 18 ; R = Me : 19 .

Tosylates	temp. °C	k_t (s ⁻¹)	k_{rel}	ΔH^* Kcal/mole	ΔS^* cal/mole	ΔG^* Kcal/mole à 70 °C
	70 (9)	6,61 10 ⁻⁷	1	-	-	-
<u>1</u>	70	2,78 10 ⁻⁵	42,06	20,6	-18	26,7
<u>1</u>	80	6,83 10 ⁻⁵	-			
<u>6</u>	70	3,40 10 ⁻⁶	5,14	25,6	-8	28,3
<u>6</u>	90,4	3,04 10 ⁻⁵	-			
<u>6</u>	100,8	8,49 10 ⁻⁵	-	22,5	-12	26,6
<u>10</u>	70	4,88 10 ⁻⁵	73,83			
<u>10</u>	80	1,30 10 ⁻⁴	-	24,1	-5	25,8
<u>16</u>	60	4,70 10 ⁻⁵	-			
<u>16</u>	70	1,43 10 ⁻⁴	216,35	26,1	=0	26,1
<u>18</u>	50	2,20 10 ⁻⁵	-			
<u>18</u>	70	7,50 10 ⁻⁵	113,46	-	-	-
<u>18</u>	80	2,32 10 ⁻⁴	-			
<u>19</u>	70	4,71 10 ⁻⁵	71,25			



R = H : 18 20 ,70% 21 ,17% 22 ,4,5%
 R = Me : 19 23 ,45% 24 ,29% 25 ,18%

La cinétique de l'acétolyse du tosylate 16 optiquement actif a été mesurée polarimétriquement ($k_{\alpha} = 7,08 \cdot 10^{-5}$ à 60 °C., $k_{\alpha}/k_t = 1,506$ et $k_{\alpha} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ à 70 °C., $k_{\alpha}/k_t = 1,455$); la faible valeur du rapport des constantes de vitesse polarimétrique et titrimétrique pourrait s'expliquer en admettant que le processus de participation de la double liaison homoallylique au départ du groupement libérable est faiblement réversible. Ce résultat se trouve confirmé par le fait que l'acétolyse du tosylate 16 est sensible à l'effet spécial de sel (5) (en présence de LiClO_4 , la valeur de k_{ext}° est très voisine de k_{α}); or la manifestation de cet effet est considéré en général comme lié à l'existence d'un ion carbonium stable (6).

Nous remercions particulièrement M. le Professeur S.COMBET de la Faculté des Sciences de Marseille, d'avoir mis à notre disposition sa calculatrice électronique et les programmes qu'il a établis.

Bibliographie

1. M.Hanack et J.Haffner, Tetrahedron Letters, 2191 (1964)
M.Bertrand et M.Santelli, C.R. Acad.Sci. Paris, 259, 2251 (1964)
2. M.Bertrand et M.Santelli, Chem.Commun., 718, (1968)
3. La cinétique a été déterminée selon les techniques habituelles (8) : c'est à dire avec une solution 0,045 M de tosylate dans l'acide acétique 0,05 M en acétate de sodium, répartie dans une cinquantaine de tubes scellés d'environ 3 cm³. A des temps réguliers, un tube est retiré du bain thermostaté et dosé avec une solution acétique 0,05 M en acide perchlorique. Les résultats sont traités à l'aide d'une calculatrice électronique.
4. S.Winstein et H.Marshall, J.Amer.Chem.Soc., 74, 1120 (1952)
5. S.Winstein et G.C.Robinson, J.Amer.Chem.Soc., 80, 169 (1958)
6. D.Bethell, "Carbonium ions, an introduction" page 156, Academic Press édit.1967
7. M.Hanack et J.Haffner, Tetrahedron Letters, 2191 (1964)
8. S.Winstein, E.Clippinger, A.H.Fainberg et R.Heck, J.Amer.Chem.Soc., 78, 328, (1956)
9. La constante de vitesse de ce tosylate a été déduite de nos résultats et de ceux de (7)