

REACTIVITE NUCLEOPHILE DU SYSTEME ALLENIQUE :
 SOLVOLYSE DU TOSYLATE DE METHYL-2 OCTADIENE-2,3 YL-7

par B. RAGONNET, M. SANTELLI et M. BERTRAND

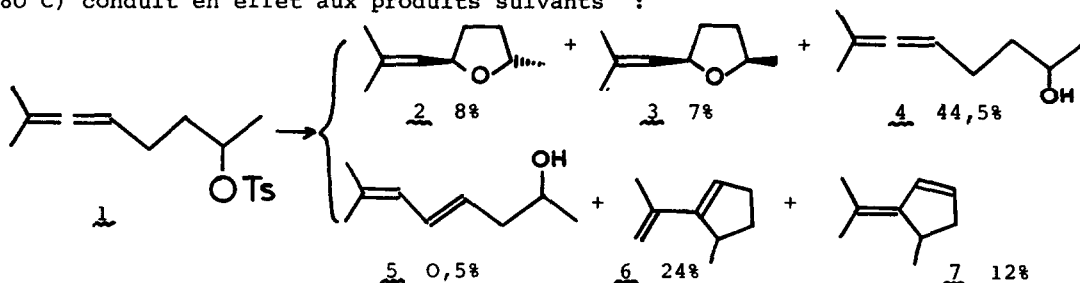
Laboratoire Associé au C.N.R.S. N°109, Université de Provence,
 13 - Marseille (3°) - France.

(Received in France 5 March 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

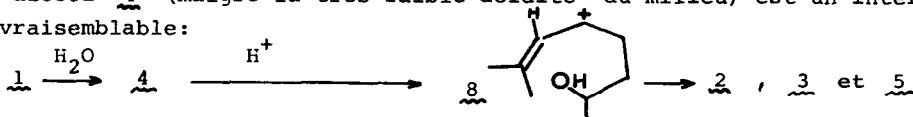
La vitesse d'une substitution nucléophile intramoléculaire est maximale lorsque le nucléophile est séparé du carbone fonctionnel par un ou trois atomes de carbones (1). De ce fait les composés éthyléniques dans lesquels un groupement libérable est porté par un carbone en γ de la double liaison ne devraient pas donner lieu à une participation nette du doublet π . Il découle des études de solvolyses effectuées sur des substrats de ce type que la participation ne se manifeste qu'à travers une très faible accélération (2). La formation de produits cyclisés n'est jamais observée: ainsi l'acétolyse du p.nitrobenzène-sulfonate de pentène-4 yle conduit exclusivement à l'acétate correspondant (3).

La situation paraît radicalement différente dans le cas des composés γ alléniques solvolysables, dont le tosylate de méthyl-2 octadiène-2,3 yl-7 1 est un exemple.

L'hydrolyse du tosylate 1 (eau/dioxanne 80/20; tampon CO_3Ca ; 10 h à 80°C) conduit en effet aux produits suivants *:

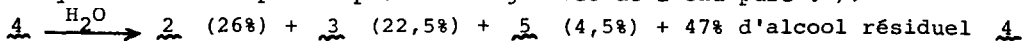


Les dérivés 2, 3 et 5 ont pour précurseur l'alcool allénique 4 formé au cours de l'hydrolyse, et le cation allylique 8 obtenu par addition de proton à l'alcool 4 (malgré la très faible acidité du milieu) est un intermédiaire vraisemblable:

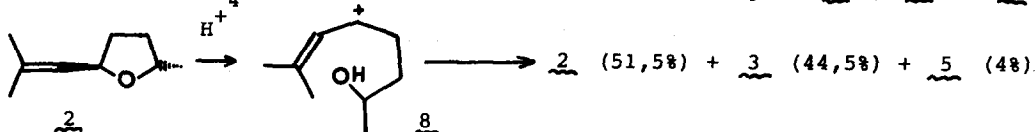


Cette hypothèse est étayée par les observations suivantes:

a- L'alcool 4 traité dans les conditions de l'hydrolyse du tosylate 1 (24 h à 75°C) s'isomérise en donnant les dérivés 2, 3 et 5 (un résultat identique est obtenu par simple chauffage avec de l'eau pure!).

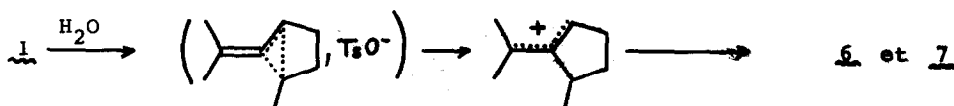


b- Le cation allylique 8 régénéré par action de HClO_4 sur l'éther 2 en présence d'eau (HClO_4 0,1 N, 24 h à 25°C) redonne un mélange de 2, 3 et 5.

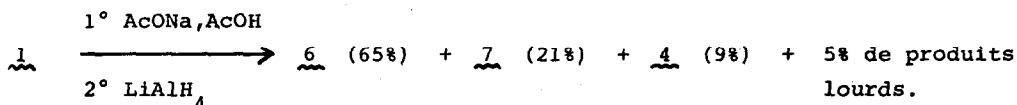


Il est d'ailleurs intéressant de noter que les dérivés 2 et 3 sont obtenus dans les mêmes proportions relatives au cours de l'hydrolyse de 1, de l'isomérisation de 4 dans l'eau et de l'isomérisation de 2 dans H_3O^+ ($2/3 = 1,15$)

Les hydrocarbures cycliques 6 et 7 semblent au contraire provenir d'un précurseur cationique formé par participation du doublet π $\text{C}_3\text{-C}_4$ du système allénique au départ du groupement tosylate.



On note que la proportion des produits cyclisés est nettement plus importante dans l'acétolyse que dans l'hydrolyse. Ce résultat est en accord avec des observations faites par ailleurs dans la série des substrats β alléniques solvolysables (4).



La participation est confirmée par l'étude cinétique de l'acétolyse de 1 ($k_t = 13,6 \cdot 10^{-5}$ à 70°C) qui est sensiblement plus rapide que celle d'un tosylate secondaire saturé ($k_t = 4,12 \cdot 10^{-5}$ à 70°C pour le tosylate d'hexyl-2) (5) et dont la vitesse est du même ordre de grandeur que celle d'un tosylate β allénique secondaire (4). Ce résultat met une nouvelle fois en évidence le pouvoir de participation intramoléculaire du groupement diène cumulé dont l'activité est supérieure à celle d'un système éthylénique placé dans la même situation relative par rapport au carbone fonctionnel.

*Tous les composés dont il est fait mention ici ont été identifiés par les méthodes physiques usuelles : U.V., I.R., R.M.N., masse.

Bibliographie :

1. P.D.Bartlett, S.D.Ross et C.G.Swain, *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 2971 (1947)
2. S.Winstein, *Experientia Suppl.*, 2, 137 (1955)
3. P.D.Bartlett, W.D.Closson et T.J.Cogdell, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 1308 (1965)
4. M.Santelli et M.Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 3699 (1969)
5. T.L.Jacobs et R.S.Macomber, *J.Am.Chem.Soc.*, 91, 4824 (1969)