

ACIDITE ET VITESSE DE TRANSFERT DU PROTON ACÉTYLÉNIQUE DE  
LA N,N-DIMETHYLPROPARGYLAMINE DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE

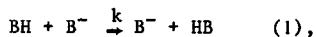
J. Chrisment et J.J. Delpuech

Laboratoire de Chimie Physique Organique,  
Université de NANCY I, Case Officielle n° 72, 54 NANCY (France)

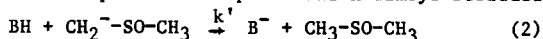
(Received in France 5 January 1972; received in UK for publication 10 January 1972)

Les carbanions  $B^-$  sont des espèces intermédiaires extrêmement importantes en synthèse organique (1). Leur durée de vie moyenne, tout autant que leur réactivité propre, conditionne certainement la nature et la quantité des produits obtenus. Celle-ci est limitée par leur reprotonation sous l'influence de tout acide. De telles espèces ne peuvent donc exister de manière appréciable que dans des milieux très basiques, obtenus généralement par l'emploi de solvants aprotiques, tels que le diméthylsulfoxyde additionné d'ion dimsyl  $CH_3-SO-CH_2^-$  (2) en très petite quantité ( $\sim 10^{-4}$  M).

Le substrat étudié est la N,N-diméthylpropargylamine (BH) au proton acétylénique relativement acide. La solution contiendra donc une quantité d'anion acétylure :  $Me_2N-CH_2-C\equiv C^-$  ( $B^-$ ) pratiquement égale à celle d'ion dimsyl initial. Notre but est de déterminer la constante de vitesse k de la réaction :



à laquelle peut se superposer une déprotonation par l'anion dimsyl résiduel :



L'emploi de solvants dipolaires aprotiques pour la détermination quantitative de tels transferts se heurte à de nombreuses difficultés : détermination des espèces d'une part, dissociation ionique incomplète d'autre part. Ceci explique le choix du DMSO, solvant dissociant, où sont connues des échelles d'acidité et des tables de  $p_k$  (3). La faible quantité d'ion dimsyl utilisé assure, dans ce solvant, une dissociation totale des sels de sodium  $Na^+B^-$  et  $Na^+CH_2^-SO-CH_3$ .

Les constantes cinétiques  $k$  se déterminent en mesurant par RMN la durée de vie moyenne  $\tau_{BH}$  du substrat BH, seul observé, avec le solvant, en raison de la très faible quantité d'acétylure ( $\sim 10^{-4}$  M). La partie utile du spectre, de type  $AB_2$  (4), est celle relative au groupe-ment :  $-\text{CH}_2(\text{B})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}(\text{A})$ , où  $\delta_B = 191,6$  Hz (par rapport au TMS, à 60 MHz),  $J_{AB} = 2,22$  Hz et où  $\delta_A$  est variable selon la concentration  $a$  en acétylénique (5) :  $\delta_A = 185,7$  ;  $184,9$  et  $183,2$  Hz pour  $a = 0,37$  ;  $0,75$  et  $1,50$  M respectivement.

Un échange intermoléculaire du proton A peut s'étudier théoriquement en utilisant le formalisme de la matrice densité de spin (6), au moyen d'un programme EXCH 14 déjà décrit (7). Les valeurs  $\tau_{AH}$  sont résumées dans le tableau, et se relient (8) aux constantes  $k$  et  $k'$  selon :

$$\frac{1}{\tau_{AH}} = k [A^-] + k' [\text{CH}_3-\text{SO}-\text{CH}_2^-] = \frac{k \cdot K_A \cdot a + k' \cdot K_i}{[H^+]} \quad (3)$$

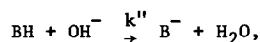
où  $K_A$  et  $K_i$  désignent la constante d'ionisation de l'acétylénique et d'autoprotolyse du DMSO. La vérification de (3) exige d'opérer à pH variable, ce qui est réalisé par l'emploi de molarités croissantes  $b$  d'anion dimsyl. Le pH est déterminé directement au moyen d'un indicateur coloré, le 4-5-méthylène-phénanthrène, de  $pK$  égal à 20,0 dans le DMSO (9). On obtient ainsi une valeur  $pK_A = 22,98 \pm 0,08$  proche de celle relative au phénylacétylène dans la cyclohexylamine (10) selon la relation approchée :  $K_A = \frac{b}{a} [H^+]$ , très bien vérifiée du fait que  $K_i \ll K_A$  (11). Les pentes des droites représentant, selon (2), les variations de  $\frac{1}{\tau_{AH}}$  en fonction de  $\frac{1}{[H^+]}$  valent respectivement : 7,8 ; 12,57 et  $19,96 \times 10^{-20}$  M.s $^{-1}$  à 25°C, pour  $\frac{1}{a} = 0,37$  ;  $0,75$  et  $1,50$  M. Ces trois valeurs, portées à leur tour en fonction de  $a$ , s'alignent suivant une droite de pente :  $p' = kK_A = 1,07 \times 10^{-19}$  s $^{-1}$ , et d'ordonnée à l'origine :  $p'' = k'K_i = 4,06 \times 10^{-20}$  M $^{-1}$  s $^{-1}$ .

De  $p'$  et  $K_A$ , nous calculons :  $k = 1,02 \times 10^4$  M $^{-1}$  s $^{-1}$ , valeur indépendante du  $pK$  de l'indicateur utilisé, et donc exacte même si celui-ci est erroné.

Ce transfert protonique à l'intérieur d'un couple  $BH/B^-$  est relativement rapide pour un échange de carbone à carbone : ainsi  $k = 72$  et  $0,5$  M $^{-1}$  s $^{-1}$  pour les couples DMSO/dimsyl (12) et fluorène/fluorenyl (dans le DMSO) (13). D'autres exemples, entre couples dissymétriques  $BH/A^-$ , montrent au contraire, dans le même solvant, une vitesse extrêmement rapide, supérieure à  $10^7$  M $^{-1}$  s $^{-1}$  pour le cas fluorène/dimsyl (3). Cette constante  $k$  se compare également à celle de substrats acétyléniques dans des mélanges hydroorganiques, où la déprotonation, sous l'action de

$\text{OH}^-$ , est beaucoup plus lente :  $k = 10$  à  $100$  (14).

Enfin la valeur  $p''$ , jointe à  $pk_1 = 32$  (3) -  $33$  (15), conduirait à une valeur :  $k' = 10^{12} - 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , supérieure à la limite de  $10^{10} - 10^{11}$  imposée par la diffusion. Outre une erreur toujours possible de la littérature soit pour  $pk_1$ , soit pour le  $pk$  de l'indicateur utilisé, il est possible d'invoquer une attaque par l'ion  $\text{OH}^-$  provenant de l'eau résiduelle ( $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) :



où un calcul similaire, avec  $pk_{\text{H}_2\text{O}} \sim 28$  (15), conduirait à une valeur plus plausible :  $k'' \sim 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Une étude systématique de l'influence d'addition de traces d'eau est en cours mais ne semble pas favorable à cette explication. La nature de ce dernier échange reste donc à élucider.

En conclusion, dans une solution molaire de propargylamine dans le diméthylsulfoxyde, l'anion acétylure a une durée de vie moyenne de  $10^{-4} \text{ s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Tableau - Valeurs du pH des solutions, du  $pk_A$  de la N,N-diméthylpropargylamine (BH) et des vitesses de transfert protonique.

[BH] (M)	$[\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2^-]$ ( $\times 10^4 \text{ M}^{-1}$ )	pH	$pk_A$	$\frac{1}{\tau_{\text{BH}}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0,37	4	19,87	22,85	5
	4,5	20	22,92	7,1
	5	20,06	22,93	8,3
	5,5	20,14	22,97	12,5
0,75	4,5	19,63	22,86	5
	5	19,75	22,93	7,1
	5,5	19,83	22,97	8,3
	6	20	23,10	12,5
1,50	6	19,56	22,96	7,1
	6,5	19,66	23,03	8,3
	7	19,76	23,10	10
	7,5	19,88	23,19	17

## REFERENCES

- 1 - D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, 1965.
- 2 - E.J. Corey et M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 84, 866 (1962) et 87, 1345 (1965).
- 3 - C.D. Ritchie, Solute-Solvent Interactions (J.F. Coetzee et C.D. Ritchie Eds.), Marcel Dekker, New York, 1969, chap. 4 (et références de ce texte).
- 4 - J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw-Hill, New York, 1959, p. 123.
- 5 - B. Brailion, Compt. Rend., 251, 1625 (1960) ; M.M. Kreevoy, H.B. Charman et D.R. Vinard, J. Am. Chem. Soc., 83, 1978 (1961) ; M.P. Jouve et M.P. Simonnin, Compt. Rend., 257, 121 (1963).
- 6 - J. Kaplan, J. Chem. Phys., 28, 278 et 29, 462 (1958) ; S. Alexander, *ibid.*, 37, 967 et 974 (1962)
- 7 - J.J. Delpuech et G. Serratrice, Org. Magn. Rés., sous presse.
- 8 - J.J. Delpuech, Bull. Soc. Chim. France, 2697 (1964), et références citées
- 9 - E.C. Steiner et J.M. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 84, 382 (1965) ; C.D. Ritchie et R.E. Uschold, *ibid.*, 89, 1721 (1967).
- 10 - A. Streitwieser, D.M.E. Reuben, J. Am. Chem. Soc., 93, 1794 (1971).
- 11 - S. Glasstone, Electrochimie des solutions, Alcan, Paris, 1936, p. 203.
- 12 - J.I. Brauman, N.J. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2332 (1966).
- 13 - J.I. Brauman, D.F. Mc Millen et Y. Kanazawa, J. Am. Chem. Soc., 89, 1729 (1967).
- 14 - W. Drenth et A. Loewenstein, Rec. Trav. Chim., 81, 635 (1963) ; H. B. Charman, D.R. Vinard et M.M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc., 84, 347 (1962).
- 15 - J. Courtot-Coupez et M. Le Démézet, Bull. Soc. Chim. France, 1033 (1969).