

CYCLOADDITION DU DIAZOMETHANE AUX ARYLACÉTYLÈNES :
UNE CORRELATION NON LINEAIRE ENTRE LA VITESSE ET L'EFFET DES SUBSTITUANTS

E. STEPHAN, L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre et Marie Curie, 75005-PARIS

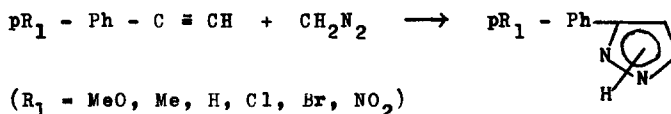
(Received in France 6 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Dans un précédent travail sur la cycloaddition du diazométhane aux aryl-butadiynes de type $\text{pR}_1\text{-Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-O-R}$ (1), la valeur $\rho = +1,09$ obtenue pour la corrélation $\log k_{\text{rel}} = \rho \times \sigma_{\text{p}}$ semblait indiquer une séparation de charges assez importante dans l'état de transition, compte tenu de la faible transmission des effets électroniques au travers d'un groupement phényléthynyle par rapport au phényle (2).

Une étude du même type sur un système $\text{pR}_1\text{-Ph-C}\equiv\text{C-R}_2$ devait confirmer ou infirmer le phénomène. Elle a été entreprise pour $\text{R}_2 = \text{H}$.

Résultats expérimentaux.

La cycloaddition du diazométhane aux arylacétylènes conduit principalement aux aryl-3(5) pyrazoles :



La littérature a précédemment cité les cas où $\text{R}_1 = \text{H}$ et NO_2 . Lors de la cycloaddition du diazométhane au phénylacétylène, Kirmse (3) isole 3 % de phényl-pyrazole et 30 % de phényl-3(5) pyrazole.

Pour $\text{R}_1 = \text{NO}_2$, Manecke (4) obtient uniquement le paranitrophényl-3(5) pyrazole.

L'examen des spectres de R.M.N. des produits bruts indique que la présence éventuelle d'aryl-4 pyrazoles n'excède pas quelques pour cents dans les cas où $\text{R}_1 = \text{MeO}, \text{Me}, \text{H}$ et qu'elle est probablement nulle pour $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$. Compte tenu de la précision des mesures, les constantes de vitesse obtenues correspondent donc à la réaction écrite plus haut.

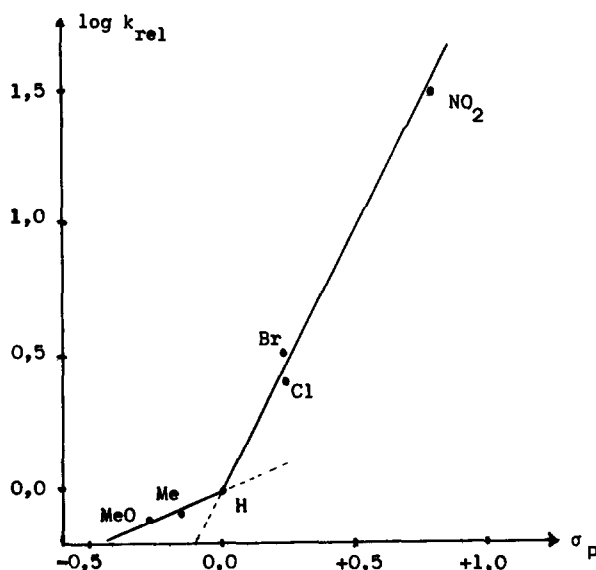
Les aryl-3(5) pyrazoles sont décrits dans la littérature (5) et facilement identifiés en R.M.N. par l'existence du couplage $\text{H}_4\text{-H}_3(5)$

Les vitesses de réaction ont été mesurées à 25°C dans un mélange DMF : éther (80 : 20) par dosage du diazométhane selon la méthode à l'acide benzoïque (6). La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs et le tableau suivant donne les valeurs des constantes de vitesse k_2 .

R_1	C_0 acétylénique mole x l^{-1}	C_0 diazométhane mole x l^{-1}	k_2 $l \times mol^{-1} \times h^{-1}$	k_2 moyen
MeO	0,200	0,086	0,074	0,078
	0,094	0,074	0,082	
Me	0,206	0,075	0,085	0,082
	0,200	0,075	0,090	
	0,800	0,095	0,070	
H	1,000	0,089	0,099	0,099
	0,800	0,093	0,096	
	0,200	0,078	0,102	
Cl	0,200	0,092	0,262	0,257
	0,200	0,062	0,252	
Br	0,071	0,067	0,345	0,350
	0,074	0,069	0,356	
NO ₂	0,090	0,086	3,300	3,225
	0,086	0,089	3,150	

La variation du logarithme de k_2 en fonction des σ_p de Hammett (7) donne la courbe représentée ci-dessous qui semble correspondre à deux corrélations distinctes :

- pour un substituant R_1 électrodonneur ($\sigma < 0$) $\rho_1 \approx 0,45$
- pour un substituant R_1 électroattracteur ($\sigma > 0$) $\rho_2 \approx 2,0$



Discussion.

Les corrélations de type Hammett non linéaires correspondent fréquemment à un changement de mécanisme plus ou moins "discret" (8 - 11), mais se rencontrent aussi par des réactions ayant lieu en plusieurs étapes (12, 13, 14) ou des réactions radicalaires. De plus, lors de la cycloaddition du diazométhane aux phénylacétylènes substitués par des groupes attracteurs, la valeur de ρ observée est très supérieure à celles qui sont généralement obtenues par des réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 (15). Miller (16) estime que lors des additions nucléophiles aux acétyléniques, un chemin réactionnel passant par $Ar - \overset{\ominus}{C} = CXNuc$ correspond à une valeur de ρ de l'ordre de 2 à 25°C. L'hypothèse d'un intermédiaire de type $pR_1 - Ph - \overset{\ominus}{C} = CHCH_2N_2$ paraît donc probable, au moins pour des substituants R_1 attracteurs.

La présence de méthanol (20 % en volume) influence peu la vitesse relative $k_r = k_{R_1}/k_H$ pour $R_1 = Me$ (k_r passe de 0,83 à 0,95) mais entraîne une augmentation sensible pour $R_1 = Cl$ (2,6 à 4,35) ou NO_2 (32,5 à 140).

Ces premiers résultats sembleraient plutôt en faveur d'un changement de mécanisme. Dans une telle hypothèse, la réaction serait quasi concertée pour des substituants R_1 donneurs, incapables à stabiliser une charge négative; elle passerait par un intermédiaire de haute énergie pour des attracteurs, capables de favoriser la création de cette charge, correspondant à un processus d'attaque

nucléophile du diazométhane. Une étude comparative en cours du comportement du diazométhane vis-à-vis des arylbutadiynes indique d'ailleurs un accroissement de vitesse compatible avec une attaque nucléophile.

Enfin, un premier recensement des résultats de la littérature pour des corrélations de type Hammett concernant les cycloadditions dipolaires-1,3 indique un comportement fréquemment différent des substituants donneurs et attracteurs, qui pourrait correspondre à des corrélations non linéaires analogues à celle décrite ici, par exemple (17) (18) et (19). Cette remarque et les premiers résultats précédemment exposés permettent donc de reposer le problème du (ou des ?) mécanismes de la cycloaddition dipolaire-1,3.

Bibliographie

1. E. STEPHAN, L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG, Bull. Soc. Chim. Fr., à paraître 1972.
2. K. BOWDEN, Can. J. Chem., 41, 2781 (1963).
3. W. KIRMSE et L. HORNER, Ann., 614, 1 (1958).
4. G. MANECKE et H.U. SCHENK, Chem. Ber., 104, 3395 (1971).
5. A. WEISSBERGER, The Chemistry of Heterocyclic compounds (XXII). Interscience Pub., 1967.
6. P.K. KADABA et J.O. EDWARDS, J. Org. Chem., 26, 2331 (1961).
7. H.H. JAFFE, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
8. D.F. BENDER, T. THIPPESWAMY et W.L. RELLAHAN, J. Org. Chem., 35, 939 (1970).
9. K. BOWDEN et R.S. COOK, J. Chem. Soc. (B) 1529 (1968).
10. R. FUCHS et D.M. CARLTON, J. Am. Chem. Soc., 85, 104 (1963).
11. J.A. PINCOCK et K. YATES, Can. J. Chem., 48, 3332 (1970).
12. G.M. SANTERRE, C.J. HANSROTE et T.I. CROWELL, J. Am. Chem. Soc., 80, 1254 (1958).
13. B.M. ANDERSON et W.P. JENCKS, J. Am. Chem. Soc., 82, 1773 (1960).
14. J.D. DICKINSON et C. EABORN, J. Chem. Soc., 3036 (1959).
15. R. HUISGEN, Angew. Chem. Intern. Ed., 2 (11), 633 (1963).
16. A. FUJII et S.I. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 93, 3694 (1971).
17. R. HUISGEN, Angew. Chem., 75, 742 (1963).
18. P.K. KADABA, Tetrahedron, 25, 3053 (1969).
19. P. BELTRAME, P. SARTIRANA et C. VINTANI, J. Chem. Soc. (B) 814 (1971).