

UN EFFET DE GROUPE PARTANT PARTICULIEREMENT IMPORTANT EN MILIEU APROTIQUE ·
 ACTION DES CYANURES ALCALINS SUR DES ARENESULFONATES PHENETHYLIQUES DANS
 LE DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)

par A. LOUPY (*) et J. SEYDEN-PENNE

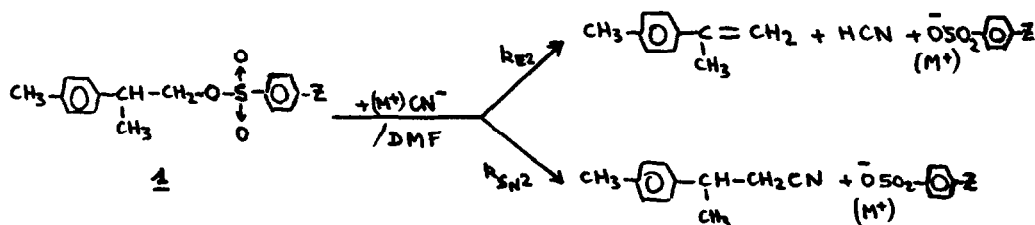
Groupe de Recherches n° 12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94320-THIAIS, France

(Received in France 18 October 1974; received in UK for publication 13 January 1975)

Pour apprécier le degré de rupture de la liaison C-Y dans l'état de transition de substitutions nucléophiles ou d'éliminations, le critère mécanistique proposé par HOFFMANN (1) - k_{OTs}/k_{Br} - (rapport des constantes de vitesse d'une réaction d'un p-toluènesulfonate, Y = OTs, et du bromure correspondant, Y = Br) a été très largement utilisé (2). Cependant, la validité de ce critère, où est comparée la rupture de deux liaisons de nature très différente (C-O et C-Br), a été récemment mise en doute (3 à 6), les groupements OTs et Br ayant des structures et des encombrements très différents.

La comparaison des effets de groupes partants arènesulfonates (Y = $OSO_2-C_6H_4-p-Z$; Z = NO_2 , Br, H, CH_3 , OCH_3) ne doit pas présenter ces inconvénients : leur encombrement stérique est très comparable et la liaison rompue C-O est toujours du même type. Dans ce cas, on peut donc penser que seuls les facteurs électroniques sont à l'origine des effets de groupe partant. Cependant, les données de la littérature (7) montrent que ceux-ci sont peu sensibles en milieu protique; par contre, les effets de groupes partants étant plus différenciés en milieu aprotique qu'en milieu protique (11), on peut s'attendre à ce que les effets des arènesulfonates soient significatifs dans le DMF.

Nous rapportons ici l'effet du groupe partant arènesulfonate dans le DMF sur la réaction de NaCN avec divers sulfonates de type 1. Nous avons montré que cette réaction donne lieu exclusivement à deux processus compétitifs E2 et S_N2 (8) à l'exclusion de celui de participation du noyau aromatique (9).



(*) Ce travail recouvre une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de Mr. A. LOUPY. N° d'ordre CNRS · AO 10102.

Dans le tableau I figurent les constantes de vitesse k_{E2} et k_{S_N2} déterminées pour ces deux réactions concurrentes suivant la méthode déjà décrite (8)

- TABLEAU I -

Réaction des arènesulfonates 1 en solution 0,015 M dans le DMF en présence de NaCN (0,03 M) à 100°C

Z = (*)	OCH ₃	CH ₃	H	Br	$(\rho_Z^{\pm s})^c$	r ^b
$10^4(k_2^{\pm s})^a$	2,5 ^{±0,1}	6,0 ^{±0,2}	61 ^{±2}	670 ^{±20}		
$10^4(k_{S_N2})$	1,6	4,1	46	525	5,0 ^{±0,2}	0,999
$10^4(k_{E2})$	0,9	1,9	15	145	4,5 ^{±0,2}	0,998

a) constantes de vitesse calculées par la méthode des moindres carrés - en moles⁻¹ l⁺¹ sec⁻¹ avec $k_2 = k_{S_N2} + k_{E2}$; s = déviation standard

b) r = coefficient de corrélation

c) ρ_Z = constante de HAMMETT calculée à l'aide des constantes σ_p des substituants Z

Ce tableau nous montre des valeurs de ρ_Z de l'ordre de 5, nous révélant donc un effet très important. Ces valeurs de ρ_Z observées sont, à notre connaissance, les plus élevées qui aient été déterminées pour des effets de groupes partants arènesulfonates. Les données de la littérature (7) indiquent une valeur de ρ_Z de l'ordre de 1 en milieu protique pour des solvolyses avec assistance nucléophile du solvant (7a,17) et des réactions d'élimination (7b). En milieu aprotique, une valeur $\rho_Z = 1,88$ a été rapportée pour une réaction de type S_N2 par NaN_3 dans le DMF (10), et une valeur $\rho_Z = 2,3$ pour une réaction de solvolysé sans assistance nucléophile du solvant dans l'acétonitrile (11).

L'ensemble de nos résultats indique donc ^{pour les 2 réactions} un degré de rupture de liaison C-Y très avancé dans l'état de transition. Signalons que BADER (12) et BOHME (13) ont calculé les énergies d'activation en phase gazeuse de réactions de type S_N2 ; pour la réaction de CN^- avec CH_2Y , ces auteurs ont proposé un état de transition très dissymétrique, avec une rupture très avancée de la liaison C-Y.

Il est évident que, pour une même réaction, la comparaison entre les résultats obtenus en phase gazeuse et en solution est sujette à caution, et ce

(*) Dans le cas où Z = NO₂ (nosylate), la réaction avec NaCN n'a pu être exploitée du fait de la formation d'un complexe de transfert de charge très coloré. Une telle observation rejoint celle de VICKERY (14).

d'autant plus que LOUPY et CORSET (15) ont pu montrer, par spectroscopie infra-rouge, que NaCN existe essentiellement à l'état de paires d'ions dans le DMF. Cependant, les degrés de formation et de rupture de liaisons dans l'état de transition des deux processus E2 et S_N2 étudiés ici ne sont pas notablement affectés par la mise en paires d'ions du réactif (16) ainsi qu'en témoignent des mesures effectuées en présence de dicyclohexyl-18 couronné-6 qui a pour effet de dissocier les paires d'ions (15).

Afin de préciser l'origine de cet effet de groupe partant particulièrement important, nous avons déterminé les paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger pour les réactions de type E2 et S_N2; les résultats sont consignés dans le tableau II.

- TABLEAU II -

Grandeurs d'activation a) des réactions E2 et S_N2 induites par action de NaCN (0,03 M) sur les sulfonates 1 (0,015 M) dans le DMF

<u>1</u>	Z =	ΔH^\ddagger_{E2}	$\Delta H^\ddagger_{S_N2}$	ΔS^\ddagger_{E2}	$\Delta S^\ddagger_{S_N2}$
Br	b)	20,3 \pm 1,1	17,0 \pm 0,3	-13,5 \pm 1,6	-19,8 \pm 0,6
CH ₃	c)	20,0 \pm 1,0	17,2 \pm 0,3	-22,3 \pm 2,6	-28,8 \pm 0,8

a) ΔH^\ddagger en kcal.moles⁻¹; ΔS^\ddagger en kcal.moles⁻¹.degré⁻¹; coefficient de corrélation $r > 0,997$

b) détermination de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger à partir de mesures cinétiques à 80, 90 et 100°C

c) mesures de constantes de vitesse à 90, 100 et 110°C

L'examen de ce tableau montre que l'important effet de groupe partant que nous avons observé est essentiellement d'origine entropique. Soulignons que l'origine entropique du faible effet observé en milieu protique ressort des résultats de McDONALD (17) pour des acétolyses avec assistance nucléophile du solvant, et de ceux de DEPUY et BISHOP (18) pour des éliminations E2 dans l'éthanol.

Cette origine entropique de l'effet de groupe partant peut être due à une différence de degrés de rupture de liaison dans l'état de transition. La liaison C-Y serait alors plus rompue pour Z = Br que pour Z = CH₃ (cf. effets électroniques) ce qui provoquerait une diminution de ΔS^\ddagger dans le cas du tosylate (Z = CH₃) avec un degré d'organisation (ou de rigidité) de l'état de transition plus important dans ce dernier cas.

En conclusion, la grande sensibilité de l'effet de groupes partants Y = arènesulfonates dans le DMF permet d'apprécier le degré de rupture de la liaison C-Y dans l'état de transition. Ce critère est, par contre, peu signifi-

catif en milieu protique (7); comme cela a déjà été évoqué (10), les facteurs de solvatation par liaison hydrogène provoquent un nivellement des effets de groupe partant, masquant ainsi les différences de rupture de liaison C-Y dans l'état de transition.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) H.M.R. HOFFMANN, J.Chem.Soc. (A), 6753 et 6762 (1965).
- (2) Z. RAPPOPORT et J. KASPI, J.C.S. Perkin II, 1102 (1972) et références citées.
- (3) a) R.C. BINGHAM et P.V.R. SCHLEYER, J.Amer.Chem.Soc., 93, 3189 (1971).
b) T.W. BENTLEY, S.H. LIGGERO, M.A. IMHOFF et P.V.R. SCHLEYER, *ibid.*, 96, 1970 (1974).
c) J. SLUTSKY, R.C. BINGHAM, P.V.R. SCHLEYER, W.C. DICKASON et H.C. BROWN, *ibid.*, 96, 1969 (1974).
- (4) Z. RAPPOPORT, J. KASPI et Y. APELOIG, J.Amer.Chem.Soc., 96, 2612 (1974).
- (5) D.D. ROBERTS et J.G. TRAYNHAM, J.Org.Chem., 32, 3177 (1967).
- (6) Y. INIMOTO, R.E. ROBERTSON et G. SARKIS, Canad.J.Chem., 47, 4599 (1969).
- (7) a) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG, R. HECK et G.C. ROBINSON, J.Amer.Chem.Soc., 78, 328 (1956).
b) J. BANGER, A.F. COCKERILL et G.L.O. DAVIES, J.Chem.Soc.(B), 498 (1971).
c) D.N. KEVILL, K.C. KOLWYCK, D.M. SHOLD et C.B. KIM, J.Amer.Chem.Soc., 95, 6022 (1973).
- (8) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, Bull.Soc.chim.France, 2306 (1971).
- (9) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, Tetrahedron, 29, 1015 (1973).
- (10) J. DELHOSTE, Bull.Soc.chim.France, 133 (1974).
- (11) D.N. KEVILL et C.B. KIM, J.Org.Chem., sous presse.
- (12) R.F.W. BADER, A.J. DUKE et R.R. MESSER, J.Amer.Chem.Soc., 95, 7715 (1973).
- (13) D.K. BOHME, G.I. MACKAY et J.D. PAYZANT, J.Amer.Chem.Soc., 96, 4027 (1974).
- (14) A. VICKERY, Chem. and Ind., 1523 (1967).
- (15) A. LOUPY et J. CORSET, Compt.Rend.Acad.Sci., sous presse.
- (16) L'effet isotopique primaire pour la réaction E2 · $k_H/k_D = 2,8 \pm 0,3$ et le rapport k_{E2}/k_{S_N2} ne varient pas sensiblement en présence ou en absence de polyéthylène S_N2 cyclique.
- (17) R.N. McDONALD, N.L. WOLFE et H.E. PETTY, J.Org.Chem., 38, 1106 (1973).
- (18) C.H. DEPUY et C.A. BISHOP, J.Amer.Chem.Soc., 82, 2532 (1960).
- (19) P. HABERFIELD, A. NUDELMAN, A. BLOOM, R. ROOM et H. GINSBERG, J.Org.Chem., 36, 1793 (1971) et articles précédents.