

EFFET DE GROUPES PARTANTS ARENESULFONATES SUR LA SOLVOLYSE AVEC PARTICIPATION DU NOYAU AROMATIQUE (k_{Δ}) DANS LE DIMETHYLFORMAMIDE - COMPARAISON AVEC LES MILIEUX PROTIQUES -

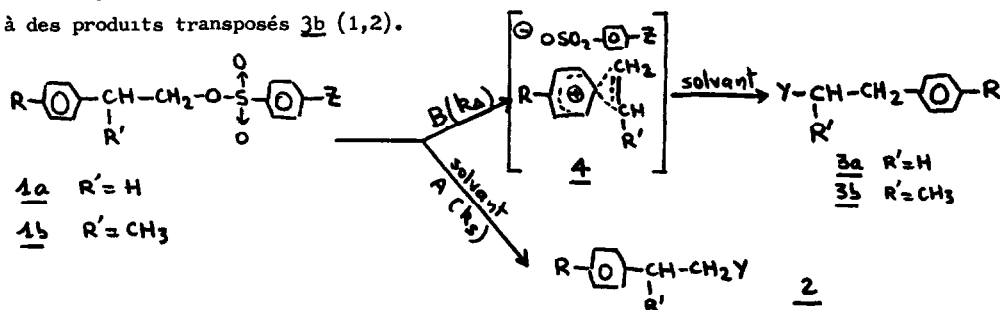
par A. LOUPY* et J. SEYDEN-PENNE

Groupe de Recherches n° 12, C. N. R. S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 - THIAIS - France
(Received in France 18 October 1974; received in UK for publication 13 January 1975)

Les arènesulfonates de phénéthyle 1a et d'aryl-2 propyle-1 1b donnent lieu, tant en milieu protique (1) qu'en milieu aprotique polaire-DMF- (2), à des réactions de solvolyses selon deux processus compétitifs :

a) attaque nucléophile du solvant sur le carbone porteur du groupe partant sulfonate (processus A de type S_N2 , de constante de vitesse k_s) qui conduit aux produits 2 de même squelette carboné que 1,

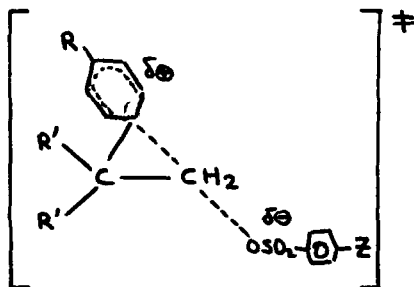
b) ionisation du substrat 1 avec participation du groupement aryle et formation d'ion non classique 4 dans l'étape lente (processus B de type S_N1 , de constante de vitesse k_{Δ}); dans une étape ultérieure rapide, une attaque nucléophile du solvant conduit, dans le cas de 1b, à des produits transposés 3b (1,2).



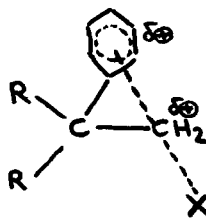
Ainsi que le suggèrent les valeurs élevées de ρ_R^+ obtenues par corrélation de HAMMETT $\log k_{\Delta} = f(\sigma^+)$ (3), il est généralement admis que l'état de transition du processus B (k_{Δ}) possède une structure proche de l'ion phénonium 4.

Récemment, YAMATAKA (5) et LAUREILLARD (4), par l'étude de l'effet isotopique du carbone α (k^{12C} / k^{14C}), ont été amenés à conclure que l'état de transition du processus B (k_{Δ}) possède une structure très analogue à celui d'une réaction S_N2 avec une rupture partielle de la liaison C-Groupe Partant, le noyau aromatique jouant le rôle de nucléophile (figure I). DEWAR (6) puis RAMSEY et DAS (7) avaient suggéré un état de transition ayant une structure éloignée de l'ion phénonium 4 et avaient proposé une espèce π pontée asymétrique (figure II).

* Ce travail recouvre une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. A. LOUPY



- Figure I -



- Figure II -

Dans le travail précédent (8), nous avons observé une valeur élevée de ρ_Z^- de l'ordre de 5 - pour l'effet de groupes partants arènesulfonates pour les réactions E2 et S_N2 induites par NaCN sur 1b dans le DMF. Ceci semble indiquer dans ce cas, un degré de rupture important de la liaison $C_\alpha-O$ dans l'état de transition, montrant ainsi la grande sensibilité de cet effet de groupe partant. C'est pourquoi, afin d'apprécier le degré de rupture de la liaison $C_\alpha-O$ dans l'état de transition de la solvolyse avec participation du noyau aromatique (k_Δ), nous examinons ici l'effet des groupes partants arènesulfonates lors de la solvolyse de 1b dans le DMF.

La solvolyse des arènesulfonates 1b dans le DMF conduit aux sels d'imminium 2 et 3b (Y étant $O-CH=Me_2$, $OSO_2-C_6H_4-Z$) qui, après hydrolyse, donnent les formiates correspondants 2 et 3b (Y = OCHO).

Nous donnons dans le tableau I les constantes de vitesse observées pour la solvolyse de 1b (les méthodes expérimentales d'analyse et de cinétique ont été décrites dans la référence 2).

- TABLEAU I -

Réaction des arènesulfonates 1b R = CH_3 en solution 0,015 M dans le DMF à 100°C

Z	$10^6(k_1 \pm s)^a$	% molaire de <u>3a</u>	$10^6 k_s$	$10^6 k_\Delta$	ρ_Z	r^b
OCH ₃	11,4 ± 0,4	30	8,0	3,4	$\rho_Z^s = 1,5 \pm 0,1$	0,995
CH ₃	16,0 ± 0,4	35	10,4	5,6		
H	28 ± 1	40	16,8	11,2	$\rho_Z^\Delta = 1,9 \pm 0,1$	0,995
Br ^d	101 ± 2	46	54,5	46,5		
NO ₂	620 ± 15	55	279	341		

a) constantes de vitesse en sec^{-1} déterminées par acidimétrie en milieu non aqueux, avec $k_1 = k_s + k_\Delta$ et $s =$ déviation standard ; b) coefficient de corrélation pour le calcul de la constante de HAMMETT ρ_Z , pour les calculs de k_1 ceux-ci sont $> 0,992$; c) % de produit de transposition 3a déterminé par CPG sur colonne EG-SSX 2m à 140°C ; d) résultat non publié de Mlle C. GIBERT.

Les résultats contenus dans ce tableau amènent les commentaires suivants :

1) les valeurs de ρ_Z^s et de ρ_Z^Δ sont voisines et comparables à celle qui a été rapportée par DELHOSTE pour une S_N2 par NaN_3 en série benzylique dans le DMF (9). Elles sont très différentes de la valeur ρ_Z de l'ordre de 5 obtenue lors de la réaction de NaCN sur ces mêmes composés 1b dans le même solvant. Ces valeurs de ρ_Z^s et de ρ_Z^Δ indiquent une rupture de liaison $\text{C}_\alpha - \text{O}$ relativement peu avancée dans l'état de transition de chacun des 2 processus solvolytiques. Une telle conclusion rejoint donc celles de YAMATAKA (5) et LAUREILLARD (4).

2) Il y a donc une contradiction apparente entre ce résultat et la valeur négative élevée de ρ^+ (2), si cette dernière signifie, comme il est généralement admis, une accumulation de charge positive sur le carbone en α du noyau aromatique. Cependant, il est connu que l'énergie de la plus haute orbitale occupée (HOMO) des dérivés aromatiques est reliée linéairement au paramètre σ^+ du substituant (11). Comme l'a souligné récemment PORTER (10), si le noyau aromatique joue le rôle de nucléophile dans une réaction analogue à une S_N2 , on peut s'attendre à une corrélation linéaire $\log k_\Delta = f(\sigma^+)$: à une interaction importante de la HOMO du fragment nucléophile et de la LUMO (plus basse orbitale vacante) du fragment C-groupe partant doit alors correspondre une valeur élevée de ρ^+ . Cette dernière interprétation de la valeur de ρ^+ est alors cohérente avec le faible effet de groupe partant que nous avons observé.

Afin de préciser l'origine de la différence de comportement des arènesulfonates 1 en milieu protique et aprotique, nous avons déterminé les grandeurs d'activation pour les processus k_s et k_Δ en milieu DMF. Nous portons ces données dans le tableau II ; nous y rappellerons les valeurs obtenues par SCHLEYER et coll. (1d) en milieu protique.

- TABLEAU II -

Grandeurs d'activation pour les processus k_s et k_Δ de solvolysse

composé	Z =	solvant	ΔH_s^\ddagger	ΔH_Δ^\ddagger	ΔS_s^\ddagger	ΔS_Δ^\ddagger
<u>1b</u> , R = CH_3	Br	DMF ^a	23,0	28,3	-17,5	-3,5
" "	CH_3	DMF ^a	23,7	28,0	-17,9	-8,4
<u>1b</u> , R = CH_3	CH_3	EtOH aq. ^b		23,9		-10,2
" R = H	CH_3	"		22,5		-17,6
<u>2</u> ^c R = Cl	CH_3	EtOH aq. ^b	22,1		-14,2	

a) nos résultats ; b) référence (1d) , c) 5 est le tosylate secondaire de structure du type 3, isomère de 1b.

L'examen des données de ce tableau permet de tirer les conclusions suivantes :

1) Pour ce qui est du processus A (k_a), les grandeurs d'activation très voisines quels que soient le solvant et le groupe partant indiquent un état de transition de type S_N2 (en particulier l'entropie d'activation de l'ordre de $-17u.e$ est en faveur de ce type de mécanisme). La nucléophilie des solvants est alors bien comparable ainsi que nous l'avons déjà suggéré (2).

2) Pour ce qui est du processus B (k_B), la comparaison des grandeurs d'activation en milieu protique et aprotique confirme notre hypothèse précédemment émise (2,8) : le solvant protique assiste la rupture de la liaison C-Y ce qui se traduit par une enthalpie d'activation plus faible dans l'éthanol aqueux que dans le DMF ($\Delta\Delta H^\ddagger$ de l'ordre de 4 à 5 kcal/moles) et une entropie d'activation plus négative (preuve de l'organisation du solvant au voisinage du groupe partant).

En conclusion, nos résultats tendent à montrer que, pour le processus B de solvolysé avec participation du noyau aromatique (k_A) dans le DMF, l'état de transition n'a pas une structure proche de l'ion non classique 4.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) a) C.J. LANCELOT et P.V.R. SCHLEYER J. Amer. Chem. Soc, 91, 4291 (1969)
 b) C.J. LANCELOT, J.J. HARPER et P.V.R. SCHLEYER *ibid*, 91, 4294 (1969)
 c) A.F. DIAZ et S. WINSTEIN *ibid*, 91, 4300 (1969)
 d) D.J. RABER, J.M. HARRIS et P.V.R. SCHLEYER, *ibid*, 93, 4829 (1971)
- (2) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE *Tetrahedron*, 29, 1015 (1973)
- (3) a) R. HECK et S. WINSTEIN J. Amer. Chem. Soc., 79, 3432 (1957)
 b) J.M. HARRIS, F.L. SCHADT, P.V.R. SCHLEYER et C.J. LANCELOT *ibid*, 91, 7508 (1969)
 c) H.C. BROWN et C.J. KIM *ibid*, 93, 5765 (1971)
- (4) J. LAUREILLARD, A. LAURENT et E. LAURENT *Bull. Soc. Chim. France*, 232, 242 et 249 (1973)
- (5) H. YAMATAKA, S.G. KIM, T.ANDO et Y. YUKAWA *Tetrahedron Letters*, 4767 (1973)
- (6) M.D. BENTLEY et M.J.S. DEWAR J. Amer. Chem. Soc., 92, 3996 (1970)
- (7) B.G. RAMSEY et N.K. DAS *ibid*, 94, 4233 (1972)
- (8) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE *Tetrahedron Letters*, article précédent celui-ci
- (9) J. DELHOSTE *Bull. Soc. Chim. France*, 133 (1974)
- (10) N.A. PORTER, J.J. WESTERMAN, T.G. WALLIS et C.K. BRADSHER J. Amer. Chem. Soc., 96, 5104 (1974)
- (11) A. STREITWIESER, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 1, 1 (1963)