

REACTIONS DE PARTICIPATION D'UN GROUPE ACYLAMINOESTER

Marc JULIA, Ange-François PANCRAZI, Hélène MESTDAGH et Jean-Yves LALLEMAND

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 1 June 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Il a été récemment montré (1) que deux groupements carbonyle peuvent participer aux réactions d'un centre déficient en électrons ; le benzoylaminoacétate de trans iodo-2 cyclopentanol 1 traité par le fluoborate, ou le perchlorate d'argent, avait conduit à des sels cristallisés auxquels les structures 3 ont été attribuées de préférences à 2 (1).

Nous avons voulu examiner si la double participation observée dans le cas du sel 3 se traduisait par une accélération dans une réaction de solvolysse. Le tosylate du benzoyglycinoxy-2 cyclopentanol trans 6 a donc été préparé, ainsi que les tosylates d'acétoxy-2 cyclopentanol trans 9, et d'acétoxy-2 cyclohexanol trans 10 bien étudié en particulier par S. Winstein et son école (2).

L'estérification du cyclopentane diol-1,2 trans 4 par la benzoylglycine, (en présence de TsOH) (3), ou par son chlorure, a fourni principalement le diester 8, même en présence d'un large excès de diol ; la faible quantité de monoester 7 formé (F = 83°, éther/CH₃CN) a été transformé en tosylate 6 (non cristallisable) par TsCl/pyridine.

Plus efficacement le monotosylate trans 5 a été préparé par traitement de l'époxyde par l'acide p-toluène sulfonique (4), puis traité par l'azlactone de la benzoylglycine (6) pour obtenir le diester cherché 6.

Le monotosylate 5 a fourni (Ac₂O, H₂SO₄, 0°C) le tosylate acétate 9 (F = 30°C) ; de la même façon le tosylate d'acétoxy-2 cyclohexane trans 10 a été préparé (F = 76°C) (3,5).

Les réactions de solvolysse ont été étudiées par la technique de S. Winstein (2) et les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Constantes des vitesses de solvolysse dans AcOH (0,33M H₂O)

Substrats	conc. M/l	t°C	10 ⁴ k s ⁻¹	ΔH [‡]	ΔS [‡]
<u>10</u>	0,0997	99,8	1,95 ± 0,01		
	0,0999	100	1,95 ± 0,01		
<u>9</u>	0,0993	75,1	14		
	0,0860	50	1,33 ± 0,04	20,6	-12,7
	0,0948	40	0,45 ± 0,01		
<u>6</u>	0,0261	74,8	2,4 ± 0,01		
	0,0288	60,1	0,57 ± 0,01	21,75	-12,7
	0,0261	50	0,195 ± 0,002		

S. Winstein et coll. (2)

<u>10</u>	0,1	99,7	2,07 ± 0,03		
	0,1	74,9	0,15 ± 0,02	26,36	- 5,17

On constate pour ces réactions de solvolysse des cinétiques du 1er ordre pour des avancements de réaction de plus de 80% de 10, de 60% pour 9, et seulement 40 à 45% pour 6 ; la variation de vitesse observée entre 10 et 9 est en accord avec les résultats de Winstein pour les tosylates de cyclohexyl et de cyclopentyl (2b). Il apparait également que le groupe benzoylglycinoxy est moins efficace que l'acétoxy pour assister la solvolysse du tosylate voisin, c'est donc que le groupement amide n'intervient pas, et l'étape déterminant la vitesse de réaction est la formation du cation dioxolanylium 2.

REFERENCES

- 1 - M. Julia, H. Mestdagh, A.-F. Pancrazi et J.-Y. Lallemand, Tetrahedron Letters, à paraître (1976)
- 2 - a S. Winstein, C. Hanson et E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 812 (1948)
b S. Winstein, E. Grunwald, R.E. Buckles et C. Hanson, ibid, 816
c J.D. Roberts et V.C. Chambers, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5034 (1951)
- 3 - H.A. Dewald, D.C. Behn, M.S. Morgan, A.G. Renfrew et A.M? More, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4367 (1959)
- 4 - R.M. Roberts, J. Corse, R. Boschan, D. Seymour et S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1247 (1958)
- 5 - L.N. Owen et P.N. Smith, J. Chem. Soc., 4026 (1952) ; R. Criegee et H. Stanger, Ber., **69**, 2753 (1936) ; M.F. Clarke et L.N. Owen, J. Chem. Soc., 315 (1949)
- 6 - "Chemistry of the amino acids" J.P. Greenstein et M. Winitz, J. Wiley & Sons, New York (1961) p. 829

