

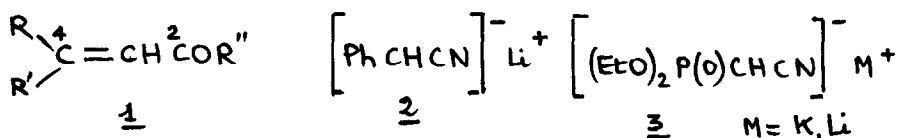
CRITERES D'EVALUATION DE LA POSITION DE L'ETAT DE TRANSITION DANS
 LES ADDITIONS CONJUGUEES

B. DESCHAMPS, M-C. ROUX-SCHMITT et L. WARTSKI

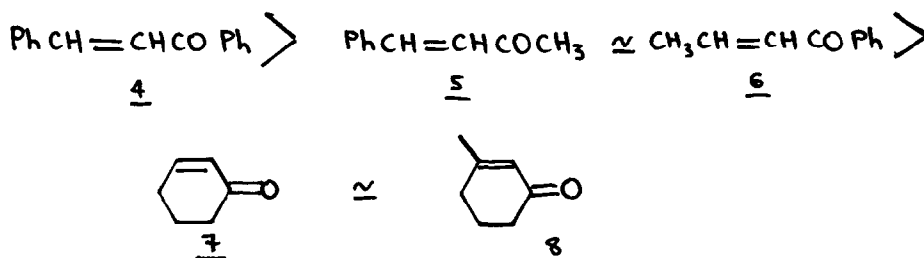
Groupe de Recherche Réactivité et Mécanismes de Réaction du CNRS,
 2, rue Henry Dunant 94320 THIAIS (FRANCE)

The conjugate addition of substituted acrylonitrile anions to α -enones implies a reagent-like transition state; it is insensitive to conjugation loss but slightly sensitive to steric factors.

La réaction d' α -énones 1 avec les nucléophiles anioniques 2 et 3 en milieu THF-HMPT consiste en l'attaque exclusive du carbone 4 du composé insaturé (1,2)

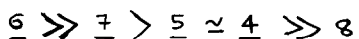


Avec l'anion 2, les réactions sont rapides ; néanmoins, on peut classer la réactivité des α -énones étudiées dans l'ordre suivant :



Celui-ci correspond à l'ordre des niveaux énergétiques des orbitales basse vacantes (BV) de ces composés : plus celui-ci est bas, plus la réaction est rapide ; 5 et 6 dont les BV ont les mêmes niveaux réagissent à la même vitesse. De plus, la comparaison des réactivités de 7 et de 8 (BV de même niveau) montre la faible influence de la substitution du carbone 4 de l' α -énone. Nous avons interprété ces résultats en considérant que l'état de transition de ces additions conjuguées est proche des réactifs.

Par contre, l'ordre de réactivité de ces mêmes α -énones vis à vis de 3 est le suivant :



Cet ordre ne correspond plus à celui des niveaux énergétiques des BV : ainsi 6

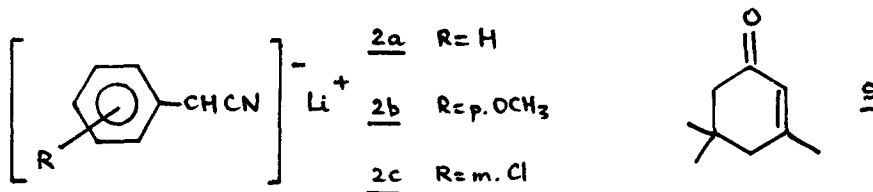
réagit beaucoup plus vite que 5. Ces résultats ont été interprétés en considérant que la perte d'énergie de conjugaison du système π à l'état de transition est le facteur prédominant. De plus, la substitution du carbone 4 a une forte influence puisque 8 ne réagit pas dans les conditions où 7 réagit. Dans ce cas, l'état de transition de la réaction ne ressemble pas aux réactifs.

Nous proposons ici, d'utiliser comme critères de position de l'état de transition sur les coordonnées réactionnelles, lors de l'attaque du carbone 4 d'une α -énone par un nucléophile anionique, la comparaison des vitesses de réaction de celui-ci avec 5 et 6 d'une part, 7 et 8 d'autre part.

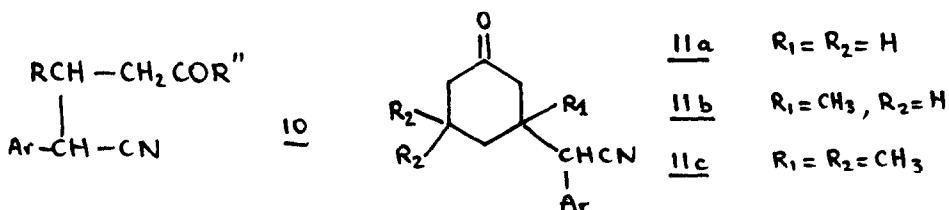
A des vitesses de réactions élevées et de même ordre de grandeur, correspondent des états de transition proches des réactifs. Si la vitesse de la réaction de 5 est nettement plus faible que celle de 6, et celle de 8 plus faible que celle de 7, les états de transition se situent plus loin sur les coordonnées réactionnelles.

Nous appliquons ces deux critères à l'étude de la réactivité d'anions dérivés d'arylacétonitriles substitués par un groupement électrodonneur (p. CH_3O , 2b) ou électro-attracteur (m. Cl , 2c), ce qui a pour effet de faire varier essentiellement le niveau de l'orbitale H_0 du nucléophile, sans modifier la taille du réactif (3,4). Nous comparerons la sensibilité de ces critères au changement apporté au réactif.

Nous examinons également la réactivité de ces anions vis à vis de l'isophorone 9 puisque des résultats préliminaires indicatifs (1) montrent que la réaction de 2a avec cette cétone est sensiblement ralentie.



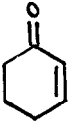
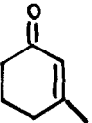
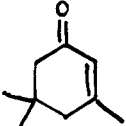
Résultats et discussion : les réactions ont été effectuées dans un mélange THF 80-HMPT 20 à -70°C sous argon, en solution 0,2M ou 0,02M en chaque réactif (7). Nous avons vérifié que la réaction est univoque et irréversible ; le rendement est supérieur à 90 % si le temps de contact est suffisamment long, ou si on élève la température. Les composés formés 10 et 11 ont été isolés et identifiés par analyse, IR et RMN. Les rendements en 10 et 11 sont mesurés par RMN



Réactivité relative de 5 et 6

Tout comme avec 2a (1) 4 et 5 réagissent très rapidement avec 2c (rendement supérieur à 95 % en 1mn à -70°C en solution 0,2M). Ceci indique donc que dans le cas des anions étudiés, l'état de transition de l'addition conjuguée est proche des réactifs.

Réactivité relative des cyclohexén-2 ones (t 1/2 à -70°C)

		<u>2b</u> (R = p. MeO)	<u>2a</u> (R = H)	<u>2c</u> (R = m.Cl)
	<u>7</u>	0.2M 0.02M	$< 30\text{s.}^{\text{a}}$ $\sim 1\text{mn}^{\text{b}}$	$< 30\text{s}^{\text{a}}$ $\sim 2\text{mn}^{\text{b}}$
	<u>8</u>	0.2M 0.02M	$< 30\text{s.}^{\text{a}}$ 25mn^{b}	$\sim 1\text{mn}^{\text{b}}$ 30mn^{b} 40mn^{b}
	<u>9</u>	0.2M	$< 30\text{s.}^{\text{a}}$	20mn^{b} $\sim 500\text{mn}^{\text{c}}$

a) Rdt \gg 95 % en 1 mn

b) Précision sur le dosage \pm 5 %

c) Rdt en 7 h : 40 %^{b)}

Nos expériences montrent que l'effet de substitution des cyclohexén-2 ones est sensible au changement de nucléophile : l'anion du p-méthoxyphénylacétonitrile 2b réagit très vite avec les trois α -étones étudiées. Avec l'anion du phénylacétonitrile 2a, on peut observer une différenciation appréciable (ralentissement de l'ordre de 30 en passant de 7 à 8). C'est avec l'anion du m-chlorophénylacétonitrile 2c que les différences sont les plus notables : le ralentissement observé en passant de 7 à 8 est de l'ordre de 10^2 , de 8 à 9 de l'ordre de 10 : la réaction semble plus sensible à l'effet du méthyle en 3 qu'à l'introduction d'un méthyle axial en 5. Cette faible influence des gem diméthyle en position 5 se retrouve quand on compare la réactivité de 2a vis à vis de 7 et de la diméthyl-5,5 cyclohexén-2one (8).

En conclusion, l'utilisation des deux critères proposés indique un état de transition proche des réactifs, lors de la réaction des anions des arylacétonitriles substitués avec les α -étones. Cependant, lorsque la HO du nucléophile est de niveau suffisamment bas (2c, m.Cl C₆H₄ CHCN), les facteurs stériques prennent une importance notable puisque le critère basé sur la substitution de la double liaison se montre plus sensible, tandis que les effets de déconjugaison ne sont pas encore décelables.

Les auteurs remercient Mme SEYDEN-PENNE pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. SAUVETRE et J. SEYDEN-PENNE Tetrahedron Lett. 3949 (1976) ; R. SAUVETRE, M-C. ROUX-SCHMITT et J. SEYDEN-PENNE Tetrahedron 34, 2135 (1978)
- 2 - B. DESCHAMPS et J. SEYDEN-PENNE Tetrahedron 33, 413 (1977)
- 3 - I. FLEMING Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons 1976 p. 120
- 4 - Eox dans le DMSO à 25°C : 2a : -0.91 V/Fc (5) ; 2b : -1.0 V/Fc (6) ; 2c : -0.70 V/Fc (5). Il est vraisemblable que le comportement des espèces anioniques dans le DMSO et le THF-HMPT est comparable.
- 5 - J-M. KERN et P. FEDERLIN *Communication personnelle*. Nous remercions vivement ces auteurs qui ont déterminé ces paramètres à notre demande.
- 6 - J-M. KERN et P. FEDERLIN Tetrahedron Lett. 837 (1977) ; Tetrahedron 34, 661 (1978)
- 7 - Il est impératif, au moins quand on travaille en solution 0.02M, d'utiliser des solvants fraîchement distillés sur benzophénone/sodium (THF) ou Ca H₂ (HMPT) et maintenus sous argon
- 8 - M-C. ROUX-SCHMITT Résultats inédits

(Received in France 28 December 1978)