

MISE EN EVIDENCE DU MECANISME "S_N2 INTERMEDIAIRE" AU COURS DE LA
t-BUTANOLYSE D'UN TOSYLATE SECONDAIRE ENCOMBRE.

J. LAUREILLARD, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL.*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie
Bioorganique et Organique Physique, ERA 685, 11 rue Pierre et Marie Curie
75231 PARIS Cédex 05 - France.

Abstract :

Although kinetic results show nucleophilic solvent assistance in t-butanolysis of trans-fused 4a-methyl 3a-bicyclo (4.4.0) decanyl tosylate, the nature of the reaction products suggests a cationic intermediate. So, first evidence for "S_N2 (intermediate)" mechanism is produced.

Bentley et Schleyer (1-6) ont montré que le rôle du solvant avait précédemment été sous-estimé dans les solvolyses de substrats secondaires. Ils proposent (3) pour déterminer quantitativement l'assistance nucléophile du solvant d'utiliser la formule :

$$\frac{k_s}{k_c} = \frac{[k_t \text{ (ROTs)} / k_t \text{ (Ad-2OTs)}] \text{ solvant quelconque}}{[k_t \text{ (ROTs)} / k_t \text{ (Ad-2OTs)}] \text{ CF}_3\text{COOH}}$$

en supposant que les trifluoroacétolyses de tous les tosylates secondaires ainsi que toutes les solvolyses du tosylate d'adamantyl-2 s'effectuent avec une assistance nucléophile du solvant, en tant que base ou nucléophile, négligeable (2,6). Ces auteurs considèrent que les solvolyses effectuées dans l'hexafluoroisopropanol (H.F.I.P.) 97 % aqueux sont également caractérisées par l'absence presque totale d'assistance du solvant (3,6).

Lorsque $k_s/k_c > 10$, ils admettent que la réaction est assistée par le solvant, et envisagent alors deux mécanismes possibles (1,5) :

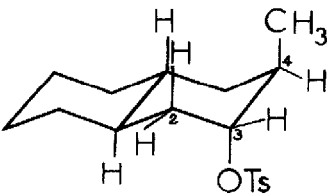
- "S_N2 classique", sans intermédiaire.
- "S_N2 intermédiaire". Dans ce dernier cas, l'existence d'un intermédiaire paire d'ions doit en outre être démontrée. Ce mécanisme comporte un état de transition "nucléophiliquement solvaté" (1), l'énergie d'activation correspondante étant, de ce fait, inférieure à celle d'une réaction S_N1.

A notre connaissance, ce mécanisme n'a pas été caractérisé expérimentalement jusqu'ici. C'est pourquoi il nous paraît intéressant de signaler nos résultats relatifs à la t-butanolyse du tosylate de méthyl-4a bicyclo (4.4.0) décanyle-3a trans (I) (7) en milieu tamponné par de la pyridine.

Evaluation cinétique de l'assistance du solvant à partir du rapport k_s/k_c .

Pour des raisons de commodité, nous avons réalisé l'étude cinétique en prenant H.F.I.P. 97 % comme solvant de référence : tableau I.

Tableau I : Détermination de k_s/k_c pour la t-butanolyse du tosylate I, $t=65^\circ$, constantes de vitesse en s^{-1} .

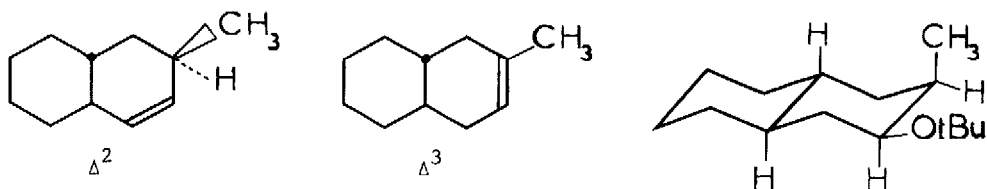
I		Ad - 2 OTs
H.F.I.P. 97 %	$2,74 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3} *$
tBuOH	$4,29 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-9}$ extrapolé <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;"> $2,11 \times 10^{-6}$ (120°) $8,59 \times 10^{-7}$ (110°) $3,16 \times 10^{-7}$ (100°) </div>
k_s/k_c	64	

* extrapolé à partir des constantes thermodynamiques de la Réf.8.

Le rapport $k_s/k_c = 64$ obtenu démontre sans ambiguïté l'intervention d'un mécanisme assisté S_N2 .

Détermination du mécanisme à partir de la nature des produits formés.

Les structures des produits formés (9) au cours de la t-butanolyse du tosylate I sont représentées ci-dessous :




Ces produits peuvent être classés en deux catégories :

1- ceux qui peuvent provenir d'une assistance : oléfine Δ^2 = 33 % (assistance basique E2) + éther oxyde d'inversion : méthyl-4a t-butoxy-3e bicyclo (4.4.0) décane trans = 4 % (assistance nucléophile S_N2), soit 37 % au total.

2- ceux qui proviennent obligatoirement d'un cation : oléfine Δ^3 , résultant d'une élimination cis, donc non assistée = 63 %.

La valeur du pourcentage de produits issus d'un cation est sous-estimée. En effet, une partie de l'oléfine Δ^2 formée provient du cation secondaire en C-3 par arrachement d'un hydrogène H-2.

Ainsi l'assistance du solvant ne se traduit pas par la formation d'une majorité de produits résultant d'une réaction concertée substrat-solvant. Au contraire, l'analyse des produits formés est en faveur d'un intermédiaire paire d'ions.

L'ensemble de nos résultats permet d'envisager pour la t-butanolyse du tosylate I un mécanisme " S_N2 intermédiaire". L'intermédiaire paire d'ions "nucléophiliquement solvatée" présenterait une charge positive importante sur le carbone réactionnel. Le t-butanol interviendrait efficacement sur la cinétique de la solvolysse en favorisant l'hétérolyse de la liaison C-OTs, très difficile car le milieu est particulièrement peu ionisant. Cependant, la présence du méthyle axial en β gêne l'approche du solvant et la liaison C-3.....10  resterait faible. Ceci expliquerait que le t-butanol intervienne très peu en tant que nucléophile au cours de l'étape rapide conduisant aux produits. On observe surtout l'arrachement de H-4 équatorial, bien dégagé pour l'attaque du solvant, ou de la pyridine.

La réaction étudiée est un cas de mécanisme " S_N2 intermédiaire" tel qu'il a été défini par Bentley et Schleyer, présentant une augmentation de vitesse imputable à une assistance du solvant et conduisant également aux produits attendus pour une réaction S_N1 .

Nos résultats montrent en outre que de faibles assistances nucléophiles peuvent entraîner de grands effets de vitesse.

Les travaux rapportés ici font partie d'une étude en cours sur la relation entre résultats cinétiques et analyse des produits formés, qui devrait permettre de déterminer l'influence de l'encombrement stérique du substrat et celle de la nature du solvant sur l'intervention du mécanisme " S_N2 intermédiaire" dans des réactions de solvolysse de tosylates secondaires.

REFERENCES ET NOTES.

- 1) T.W. BENTLEY et P.v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 98, 7658 (1976).
- 2) F.L. SCHADT, T.W. BENTLEY et P.v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 98, 7667 (1976).
- 3) F.L. SCHADT, P.v.R. SCHLEYER et T.W. BENTLEY, Tetrahedron Letters, 2335 (1974).
- 4) F.L. SCHADT, C.J. LANCELOT et P.v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 100, 228 (1978).
- 5) T.W. BENTLEY et P.v.R. SCHLEYER, Adv. Phys. Org. Chem., 14, 1 (1977).
- 6) T.W. BENTLEY, C.T. BOWEN, W. PARKER et C.I.F. WATT, J. Am. Chem. Soc., 101, 2486 (1979).
- 7) Nous avons repris pour ce composé la nomenclature que nous avons utilisée dans une précédente publication.
- 8) B. ALLARD, A. CASADEVALL, E. CASADEVALL et C. LARGEAU, Nouv. J. Chimie, 3, 335 (1979).
- 9) La stabilité de tous les produits formés a été vérifiée dans les conditions de la solvololyse.

(Received in France 8 February 1980)