

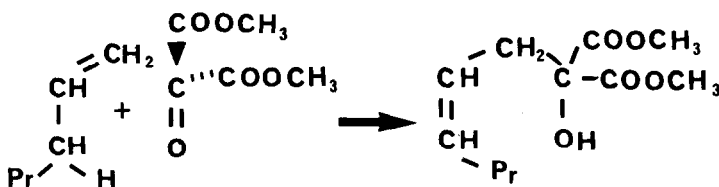
ETUDE DE LA REACTION ENIQUE INTERMOLECULAIRE. VOLUME D'ACTIVATION
ET CARACTERE CONCERTÉ DE LA REACTION ENTRE L'HEXENE-1
ET LE MESOXALATE DE METHYLE

Mihalis PAPADOPOULOS et Gérard JENNER (*)

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG France

The kinetic study of the pressure dependence of the rate constant in the ene reaction of 1-hexene with dimethyl mesoxalate suggests a highly concerted process.

Malgré sa modeste efficacité, la réaction énique a suscité récemment un vif intérêt tant du point de vue mécanistique¹ que du point de vue synthétique². Pour fixer les idées, il n'est peut-être pas inutile de rappeler que la réaction énique consiste dans l'addition d'une oléfine comportant un atome d'hydrogène allylique à une liaison π . L'alcène étant donneur d'électrons, une interaction moléculaire stabilisante sera créée, si l'énophile comporte un groupement électroattracteur. Comme exemple simple, on peut citer la réaction entre l'hexène-1 et le mésoxalate de méthyle (réaction A) qui s'effectue dans des conditions "douces" :



L'étude cinétique de cette réaction a été faite par Achmatovicz¹ qui en a déterminé les paramètres thermodynamiques ($E = 18,2 \text{ kcal/m}$ et $\Delta S^\ddagger = -40,2 \text{ cal m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et déduit que ces valeurs suggèrent un mécanisme concerté avec un état de transition ressemblant à l'état final.

En vérité, la réaction énique a toujours été présentée par les organiciens comme une réaction apparentée à la réaction de Diels-Alder³. Cependant, pour ce qui concerne le mécanisme, elle semble plus proche d'une transposition sigmatropique (1,5) et en outre, contrairement à la réaction de Diels-Alder, la réaction énique ne peut avoir d'état de transition symétrique. Le caractère concerté de la réaction est, jusqu'à maintenant, plutôt une vue intuitive basée principalement sur la rétertion de configuration⁴ et nécessite une

argumentation plus fouillée. A cet égard, un travail récent d'Achmatovicz⁵ portant sur l'effet isotopique sur la cinétique est de nature à étayer les résultats de l'analyse thermodynamique¹.

Nous proposons dans cet article une autre méthode basée sur le volume d'activation qui s'est révélée intéressante dans l'approche du mécanisme de nombreuses réactions de Diels-Alder⁶. L'influence de la pression sur la vitesse de réaction permet le calcul du volume d'activation ΔV^\ddagger et, par voie de conséquence, la localisation de l'état de transition le long du chemin réactionnel⁷. A notre connaissance, un seul travail fait état de synthèses éniques sous très haute pression⁸ où il est montré que la réaction est accélérée par la pression, bien qu'aucune valeur cinétique n'ait été publiée. Le but de ce travail est de déterminer le rapport d'amplification des constantes de vitesse à différentes pressions et, partant, ΔV^\ddagger et de proposer une structure possible pour l'état de transition.

Nous avons étudié la réaction A à 110,0°C en opérant dans une gamme de pressions de 1 à 1325 bars. La réaction A donne naissance à deux isomères (Z) et (E) dont le rapport (7/3) reste inchangé dans la zone de pression considérée, les résultats cinétiques sont consignés dans le tableau 1 :

Tableau 1

Influence de la pression sur la vitesse
de la réaction énique A (a, b)

Pression (c) (bars)	Constante de vitesse (d) $10^7 k$ (l. M ⁻¹ s ⁻¹)	k_p/k_1
1	1.39 (1.41) ^e	1
460	2.405	1,73
740	3.21	2,31
1035	4.15	2,99
1325	5.75	4,14

(a) T (110,0°C), solvant (CCl₄), énoophile/hexène (ν 0,8)

(b) Le mésoxalate de méthyle a été synthétisé par un procédé connu⁹ et utilisé sitôt distillé (hydrolyse possible -cf. (d)). Les adduits ont été isolés, purifiés et caractérisés par les méthodes usuelles. La cinétique a été suivie par CPV (Reoplex, 1 m, 180°C, sur chromosorb WAW 80-100, programmation de 60° à 210°C avec une vitesse de 8°C/mn). Le facteur de correction des adduits par rapport au toluène (étalon interne) est égal à 1,400.

(c) La pression est connue à 10 bars, la température est réglée à ν 0,05°C.

(d) Valeurs moyennes (précision de 3% environ) provenant de 3 à 7 mesures à chaque pression. Dans les essais antérieurs, l'hydrolyse de l'énoophile a donné lieu à des points erratiques.

(e) Valeur d'Achmatovicz¹ dans des conditions sensiblement identiques.

Les résultats ont été traités par ordinateur, et le volume d'activation déterminé par tangentiométrie d'une part et calculé par le procédé d'Elyanov¹⁰ d'autre part. La valeur de ΔV^\ddagger a été homogénéisée pour T = 25°C, température à laquelle a été déterminée la variation de volume de la réaction¹¹. On obtient ainsi à 25,11°C (valeurs à $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mole}$)

$$\begin{aligned}\Delta V^\ddagger &= -28 \text{ cm}^3/\text{mole} && \text{(méthode graphique)} \\ \Delta V^\ddagger &= -31 \text{ cm}^3/\text{mole} && \text{(méthode d'Elyanov}^{10}\text{)}\end{aligned}$$

La variation de volume $\overline{\Delta V}$ de la réaction a été calculée à partir des volumes molaires partiels des réactifs et du produit¹² :

$$\overline{\Delta V} = -27,0 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (\pm 0,5 \text{ cm}^3/\text{mole}).$$

La valeur du volume d'activation est voisine de celle caractérisant les réactions de Diels-Alder. A priori, ce résultat peut paraître surprenant, puisque le processus concerté de la réaction énique implique à la fois la formation de la liaison C-C et le transfert de l'atome d'hydrogène (soit la rupture de la liaison C-H et la formation de la liaison O-H) de sorte que le bilan volumique rapporté à l'état de transition devrait conduire à des valeurs "moins négatives" (nous rappelons que, dans le cas des transpositions de Cope et de Claisen¹³ où la sigmatropie est concertée, ΔV^\ddagger est de l'ordre de $-10 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

En réalité, la géométrie de l'état de transition, au vu des résultats obtenus dans ce travail, semble présenter une grande analogie avec celle caractérisant les cycloadditions (4 + 2). La valeur de ΔV^\ddagger suggère un mécanisme probablement entièrement concerté où la formation de la liaison O-H est déterminante par rapport à la rupture de la liaison C-H. En d'autres termes, dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène est plus proche de l'atome d'oxygène. Cette hypothèse avait été émise par Fukui sur la base de calculs théoriques¹⁴ et confortée par l'étude d'Achmatovicz⁵ qui avait montré par le calcul que le transfert de l'atome d'hydrogène se faisait d'une manière non linéaire (angle C...H...O $\approx 120^\circ$). Dans cette hypothèse, l'état de transition serait plus comprimé que le produit lui-même, ce qui est en excellent accord avec la valeur de ΔV^\ddagger ($|\Delta V^\ddagger| > |\overline{\Delta V}|$).

En conclusion, la présente étude rejoint les conclusions d'Achmatovicz. Nous poursuivons nos travaux dans ce domaine et présenterons ultérieurement une discussion détaillée.

REFERENCES

- 1) O. ACHMATOVICZ et J. SZYMONIAK, J. Org. Chem., **45**, 1228 (1980).
- 2) B. SNYDER, Acc. Chem. Res., **13**, 426 (1980).
- 3) H.M. HOFFMANN, Angew. Chem. Intern. Edit., **8**, 556 (1969),
W. OPPOLZER et V. SNIIECKUS, Angew. Chem., Intern. Edit., **17**, 476 (1976).
- 4) P.G. GASSMAN et S.D. RICHMOND, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1630 (1968).
R.K. HILL, J.W. MORGAN, R.V. SHETTY et M.E. SYNERHOLM, J. Amer. Chem. Soc., **96**, 4201 (1974).

- 5) O. ACHMATOVICZ et J. SZYMONIAK, J. Org. Chem., 45, 4774 (1980).
- 6) G. JENNER, Angew. Chem., Intern. Edit., 14, 137 (1975).
G. JENNER et J. RIMMELIN, Tetrahedron, 32, 1107 (1976).
G. JENNER et J. RIMMELIN, Tetrahedron Lett., 3039 (1980).
- 7) Dans l'hypothèse où les effets volumiques ne proviennent que de la formation et de la rupture des liaisons.
- 8) J.A. GLADYSZ et Y.S.YU, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 599 (1978).
- 9) R. MÖLLER, Chem. Ber., 66, 1668 (1933).
- 10) B.S. ELYANOV et E.M. GONIKBERG, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75, 172 (1979).
Les valeurs des coefficients de l'équation ont été celles utilisées dans le cas des réactions de Diels-Alder (cf. G. JENNER, Nouv. J. Chim., 3, 329 (1979)).
- 11) Selon la relation linéaire présentée par B.S. ELYANOV, EHPRG Meeting, Amsterdam (1980) :
- $$\Delta V_{T_1}^{\ddagger} = \Delta V_{T_2}^{\ddagger} (1 + \beta (T_1 - T_2))$$
- les valeurs de ΔV^{\ddagger} obtenues à 110°C sont -35 cm³/mole (graphique) et -40 cm³/mole (calculée).
- 12) Les volumes molaires partiels ont été déterminés à partir des volumes molaires apparents. Les mesures de densité des solutions ont été effectuées par l'un d'entre nous à la State University of New York, Stony Brook, Laboratoire du Professeur Le Noble, à qui nous adressons nos sincères remerciements.
Les volumes molaires partiels dans CCl₄ à 25,11°C ont pour valeur (cm³/mole) : 125,4 (hexène-1), 120,0 (mésosalate) et 218,4 (adduit).
- 13) C. WALLING et M. NAIMAN, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2628 (1962).
- 14) K. FUKUI, S. INAGAKI et H. FUJIMOTO, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4693 (1976).

(Received in France 13 March 1981)