

EFFET DES HAUTES PRESSIONS SUR LE REARRANGEMENT DE WITTIG

E. HEBERT ^a, Z. WELVART ^a, M. GHELFENSTEIN ^b et H. SZWARC ^b

- a. Groupe de Recherche n° 12 du CNRS, 2 rue H. Dunant, 94320 - THIAIS, FRANCE.
 b. Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux amorphes, Université Paris-Sud, 91405 ORSAY Cedex, FRANCE.

Abstract : The pressure increase from 0,1 to 1000 MPa decreases the rate, but does not change the stereoselectivity of the Wittig rearrangement of the 2-octyl benzhydryl ether in HMPT. These results rule out any contribution of a concerted process to the observed stereoselectivity (20%)

Les réarrangements anioniques [1,2] concertés sont interdits par les règles de symétrie des orbitales ¹. Cependant, il y a quelques années Dewar a précisé que pour des réactions très exothermiques cette interdiction signifie en fait que l'énergie d'activation d'un tel processus est plus élevée que celle du processus non concerté ², ce qui est représenté dans le schéma 1

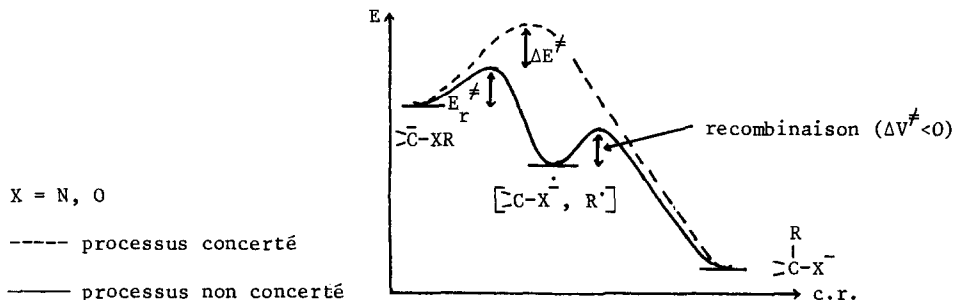


Schéma 1 : Diagrammes énergétiques des réarrangements anioniques [1,2] concerté et non concerté.

D'après ses calculs ², un de ces réarrangements, le réarrangement de Stevens, pourrait être concerté car la différence d'énergie ΔE^{\ddagger} entre les états de transition des deux processus est compensée en grande partie par la solvatation de l'état de transition dipolaire du processus concerté, ce qui pourrait être responsable de la rétention de configuration importante observée pour cette réaction. Cependant, un grand nombre de résultats expérimentaux n'ont montré jusqu'à maintenant que le caractère essentiellement non concerté de ce type de réarrangement ³.

Il reste cependant que lorsqu'il est possible de diminuer suffisamment ΔE^{\ddagger} par des conditions expérimentales appropriées on peut s'attendre à une augmentation de la stéréosélectivité par une participation éventuelle du processus concerté.

Nous avons mis en évidence précédemment un effet de solvant important sur la vitesse-

se d'un autre réarrangement anionique, le réarrangement de Wittig. Nous avons en effet constaté que le réarrangement de l'octyl-2 benzhydryl éther (schéma 2), qui est terminé au bout de 40mn dans le THF dure plus de 16h dans le HMPT ⁴ qui est un excellent agent solvatant des cations alcalins ⁶.

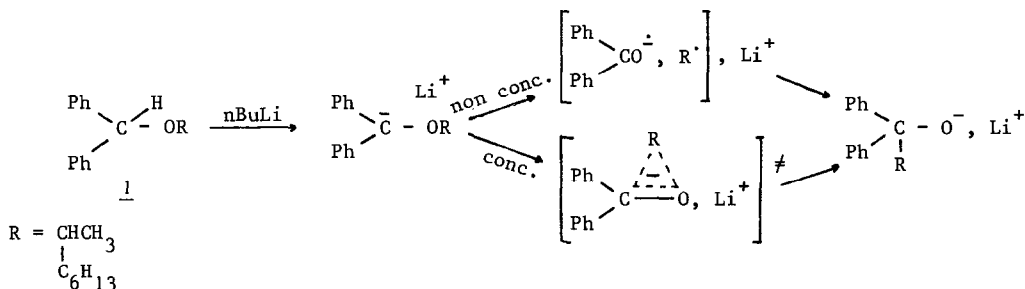


Schéma 2

Ce ralentissement a été attribué à l'assistance importante du lithium au réarrangement de Wittig ^{4,7}, assistance rendue nécessaire par la localisation relativement importante de la charge sur l'oxygène dans le processus non concerté.

Par contre cette localisation doit être moins importante dans l'état de transition du processus concerté où la charge reste répartie sur les atomes qui participent à la rupture et à la formation des liaisons (voir schéma 2). Par conséquent nous pouvons considérer que le réarrangement concerté nécessite beaucoup moins l'assistance du cation lithium et, de ce fait que la solvation de ce dernier conduit non seulement à une augmentation de E_r^\ddagger énergie d'activation du processus non concerté, mais aussi à une diminution de ΔE^\ddagger .

On peut s'attendre à une diminution encore plus importante du ΔE^\ddagger par l'effet de la pression : d'une part la pression favorise la solvation du cation ^{5,8} ce qui ralentit encore davantage le processus non concerté et d'autre part elle augmente la vitesse du processus concerté par rapport au non concerté car le volume d'activation du premier est négatif alors que celui du second est positif ⁸. De plus, si malgré tout le processus reste non concerté, le volume d'activation négatif de la 2ème étape (voir schéma 1) et l'augmentation de la viscosité avec la pression ¹⁰ doivent accélérer la recombinaison des radicaux en cage par rapport à leur rotation ¹¹ et donc favoriser la stéréosélectivité ¹².

Pour ces raisons nous avons examiné l'effet des hautes pressions sur le réarrangement [1,2] de l'octyl-2 benzhydryl éther α -lithié à température ambiante.

Nous avons utilisé pour ce faire un ensemble multiplicateur de pression composé d'une presse Basset de 120 tonnes et d'un autoclave fretté bi-couche d'un diamètre interne de 25mm ; la solution d'éther 1 métallé dans l'HMPT ($8 \cdot 10^{-2}N$) est introduite à l'aide d'une seringue dans un soufflet en acier inox 18/10 d'un volume de 13cm^3 qui est plongé au sein d'un liquide transmetteur de pression * et fait office de capsule déformable.

* Dans cet autoclave, le fluide transmetteur de pression est un polypropylène hydrogéné fourni par la Compagnie Française de Raffinage que nous remercions ici.

On peut estimer qu'à cette pression le HMPT est soit solidifié soit très visqueux si il y a un grand retard à la cristallisation.

Après retour à la pression atmosphérique, le mélange est hydrolysé, extrait à l'éther et séparé par CCM sur gel de silice Merck 60 F₂₅₄ (pentane/AcOEt 85:15). Nos résultats, rapportés dans le tableau suivant montrent que la vitesse du réarrangement a été de nouveau diminuée et que la stéréosélectivité n'a pas varié avec l'augmentation de pression.

Tableau : réarrangement de l'éther 1 sous pression

Pression a) : (MPa)	Temps de réaction : (heure)	Taux de b) : conversion	% de c) : rétention
0,1	16h	90%	20%
200	69h	80%	20%
1000	48h	20%	20%

a) La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de manganine dont la résistance initiale pour une pression de 0,1MPa est de 950 Ω ; le temps de mise sous pression est de 15mn ; b) On observe dans tous les cas la formation de produits de coupure : octanol-2 et benzophénone ; c) Le pourcentage de rétention a été calculé en admettant que la rotation absolue de l'éther 1 est $[\alpha]_D^{20} = 43,3^\circ$ (c = 4,4 benzène) et celle de l'octyl-2 diphenyl carbinol est $[\alpha]_{579}^{20} = 27,1^\circ$ (c = 5 benzène)⁴.

On peut donc penser que l'utilisation de hautes pressions a provoqué une augmentation de E_r^\ddagger (voir schéma 1) et, bien que nous n'ayons pas d'information directe sur la valeur de ΔE^\ddagger , on constate qu'elle est suffisamment élevée pour que l'effet de solvant additionné de l'effet de haute pression ne permettent pas de mettre en évidence une augmentation de la stéréosélectivité.

Le fait que nous n'ayons pas augmenté la stéréosélectivité de ce réarrangement permet d'écarter l'intervention d'un processus concerté.

Ce résultat qui est en accord avec l'hypothèse selon laquelle c'est la compétition recombinaison-rotation qui est responsable de la stéréosélectivité⁹ indique aussi que l'augmentation de la viscosité du milieu et le ralentissement de la diffusion des radicaux n'ont pas eu une influence importante sur cette compétition. On peut donc penser que cette compétition dépend essentiellement de la position relative de paires de radicaux singulets, déterminée par la conformation de rotation de l'anion intermédiaire à partir duquel ces paires se sont formées⁴. Il est néanmoins surprenant que la viscosité du milieu qui joue un rôle important dans la stéréosélectivité du réarrangement de Stevens^{3c} n'ait aucune influence sur celle du réarrangement de Wittig.

Références et notes

1. R.B. Woodward et R. Hoffmann, Ang. Chem. Int. Ed. Engl., **8**, 781 (1969).
2. M.J.S. Dewar et C.A. Ramsden, J.C.S. Perkin I, 1333 (1974).
3. a) U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann et M. Patsch, Tetrahedron Lett., 3415 (1969) ;
b) R.W. Jemison, S. Mageswaran, W.D. Ollis, S.E. Potter, A.J. Pretty, I.O. Sutherland et Y. Thebtaranonth, J.C.S. Chem. Comm., 1201 (1970) ; c) W.D. Ollis, M. Rey, I.O. Sutherland et G.L. Closs, ibid., 543 (1975) ; d) U.H. Dolling, G.L. Closs, A.H. Cohen et W.D. Ollis, Ibid, 545 (1975) ; e) H. Felkin et C. Frajerman, Tetrahedron Lett., 3485 (1977) ; f) K. Chantrapromma, W.D. Ollis et I.O. Sutherland, J.C.S. Chem. Comm., 670 (1978).
4. E. Hebert et Z. Welvart, Nouv. J. Chim., **5**, 327 (1981).
5. T.E. Hogen-Esch, "Ion-pairing Effects in Carbanion Reactions" in "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold et D. Bethell Ed., Academic Press, N.Y., 1977, Vol. 15 p. 167.
6. H. Normant, Ang. Chem. Int. Ed. Engl., **6**, 1046 (1967).
7. U. Schöllkopf et H. Schafer, Ann. Chem., **663**, 22 (1963).
8. T. Asano et W.J. le Noble, Chem. Rev., **78**, 407 (1978).
9. U. Schöllkopf, Ang. Chem. Int. Ed. Engl., **9**, 763 (1970).
10. W.J. le Noble, E.H. White et P.M. Ozadzie, J.A.C.S., **98**, 4020 (1976).
11. R.C. Neuman Jr, Acc. Chem. Res., **5**, 381 (1972).
12. Le rapporteur nous fait remarquer que la solidification du HMPT sous haute pression peut être responsable aussi du ralentissement de la réaction et même de la recombinaison radicalaire.

Nous ne connaissons de tels ralentissements que pour des réactions intermoléculaires où la diffusion joue un rôle important. Or, le réarrangement de Wittig est intramoléculaire et implique la recombinaison de paires de radicaux singulets formés à l'intérieur d'une même cage de solvant^{4,9} et donc ne peut être ralenti par la difficulté de la diffusion. Par ailleurs, nous avons vérifié qu'en phase solide ($T \approx -5^\circ\text{C}$) et en phase liquide ($T \approx -1^\circ\text{C}$) le dérivé lithié de l'octyl-2 benzhydryl éther réagit de la même manière dans l'HMPT et ne conduit après un faible taux de conversion qu'à la formation des produits de coupure : octanol-2 et benzophénone. Manifestement, le rapport des vitesses de réaction de coupure et de réarrangement dépend de la température ; nous reviendrons ultérieurement sur cette influence de la température.

(Received in France 20 October 1982)