

# ETUDE DE LA SOLVOLYSE DES TOSYLATES D'ARYL-2 PROPYLE DANS LE DIMETHYLFORMAMIDE

A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE

Groupe de Recherches N° 12, C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

(Received in France 19 September 1972; Received in the U.K. for publication 13 November 1972)

**Résumé** — La solvolyse des tosylates d'aryl-2 propyle dans le DMF a lieu, tout comme en milieu protique, selon deux mécanismes compétitifs, substitution nucléophile par le solvant (constante de vitesse  $k_1$ ) et solvolyse unimoléculaire avec participation du noyau aryle ( $k_2$ ). Le processus de substitution nucléophile est beaucoup plus important dans le DMF qu'en milieu protique ceci est dû à l'assistance du solvant à l'ionisation du substrat moindre dans le DMF qu'en milieu hydroalcoolique ( $k_1^{DMF} - k_1^{EtOH}$ ), les nucléophilies du DMF et de l'éthanol aqueux vis à vis du carbone étant du même ordre ( $k_2^{DMF} - k_2^{EtOH}$ ). Les répartitions des charges dans les différents états de transition sont comparables dans les deux types de solvants.

**Abstract** — Aryl-2 propyltosylate solvolysis occurs in DMF as in a protic medium, via two competing mechanisms, solvent nucleophilic substitution (rate constant  $k_1$ ) unimolecular solvolysis with aryl participation ( $k_2$ ). Nucleophilic solvent participation is more important in DMF than in a protic solvent, this is due to the lack of electrophilic assistance of DMF compared to a hydroalcoholic solvent ( $k_1^{DMF} - k_1^{EtOH}$ ), DMF and aqueous carbon nucleophilicities being nearly the same ( $k_2^{DMF} - k_2^{EtOH}$ ). Charge distribution in transition states are of the same type in both solvents.

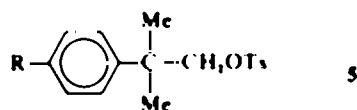
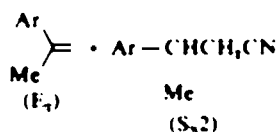
Nous avons étudié récemment l'influence de divers facteurs sur la  $\beta$ -élimination et la substitution nucléophile compétitives en milieu aprotique dipolaire — diméthylformamide (DMF) et hexa méthylphosphorotriamide (HMPT) — sur des tosylates d'aryl-2 propyle.

de néophyle 5 en milieu aprotique polaire, Winstein, Faunberg et Smith<sup>2</sup> ont conclu à une assistance anchimérique importante quand le substituant aromatique est électrodonneur; cette assistance est même plus importante en milieu aprotique polaire qu'en milieu protique (examen des rapports des vitesses pour R — OMe et R — H).



Me

Ib



Nos premiers résultats,<sup>1</sup> dans le cas où Ar = Ph (influence du solvant et du cation associé au nucléophile), nous suggèrent de préciser la structure de l'état de transition de l'élimination induite par des bases réputées C-nucléophiles et peu H-nucléophiles. Parmi les méthodes envisagées, la détermination de la valeur  $\rho$  de Hammett peut nous donner des renseignements utiles.

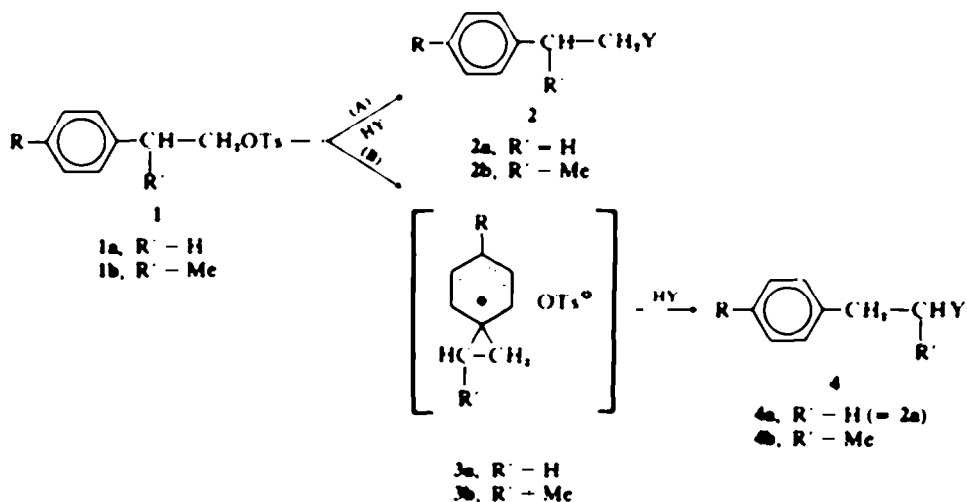
Or, dans le cas de substituants aromatiques électrodonneurs (*p*-MeC) et *p*-Me), des phénomènes solvolytiques pourraient se superposer aux deux réactions E2 et S<sub>N</sub>2: en effet, des cinétiques préliminaires semblent indiquer une accélération globale.

Ceci est d'autant plus justifié que, en examinant les constantes de vitesse de solvolyse de tosylates

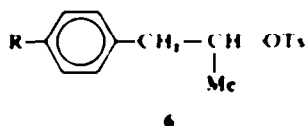
L'examen de ces données nous mène donc à envisager l'étude préliminaire de la solvolyse des tosylates d'aryl-2 propyle-1 dans le DMF (dans ce solvant, les conditions expérimentales de cinétique et d'analyse sont faciles par rapport à l'HMPT, solvant plus difficile à éliminer).

La solvolyse de dérivés phénéthyls primaires du type 1a a été étudiée de façon précise en milieu protique.<sup>3</sup> Il a été montré que cette réaction a lieu selon les deux mécanismes compétitifs (A) et (B).

Le processus (A) est une attaque nucléophile du solvant sur le carbone porteur du groupe partant OTs; c'est une solvolyse de type S<sub>N</sub>2. Le processus (B) est une ionisation du substrat 1 avec participation du groupement aryle et formation d'ion phénonium 3 dans l'étape lente; c'est une solvolyse de type S<sub>N</sub>1.



Dans le cas des tosylates 1a, les substituants électrodonneurs ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ) exaltent l'assistance anchimérique à la solvolyse en milieu protique.<sup>3</sup>



Dans un travail préliminaire,<sup>4</sup> nous avons examiné comparativement les produits formés lors des solvolyses de 1b et de 6 dans le DMF. Parallèlement, Raber *et al.*<sup>5</sup> ont étudié la solvolyse de ces mêmes composés en milieu protique ( $\text{EtOH}$  aq. 80%). Dans ces deux milieux, l'analyse des produits semble indiquer que, pour 1b, il y a également compétition entre les deux mécanismes (A) et (B). Par le processus (A) sont obtenus des produits 2b de même squelette carboné que 1b. Par contre, pour le processus (B), la comparaison entre les produits formés à partir des tosylates isomères 1b

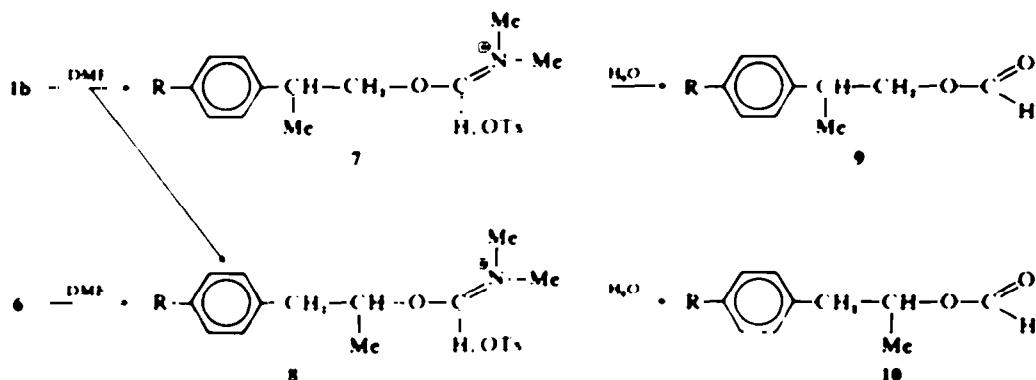
et 6 (susceptibles de donner le même ion phénonium 3b) permet de montrer que, dans une étape ultérieure rapide, l'attaque du solvant a lieu exclusivement sur le carbone le plus substitué de l'ion 3b, conduisant ainsi au produit transposé 4b.

Pour tirer une conclusion plus précise sur le déroulement de ces réactions en milieu aprotique et pour pouvoir comparer valablement, et en détails, le comportement des composés 1b dans les deux types de milieux, nous avons entrepris une étude cinétique de la solvolyse dans le DMF de 1b ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ).

#### Analyse des produits formés lors de la solvolyse de 1b et de 6 dans le DMF

Nous rappelons ici nos résultats préliminaires.<sup>4</sup>

L'attaque nucléophile par le DMF s'effectue par l'atome d'oxygène: il se forme donc, lors de la solvolyse, les sels d'imminium 7 et 8; de tels sels ont été mis en évidence et isolés par divers auteurs<sup>6</sup>. L'hydrolyse de ceux-ci conduit aux formiates correspondants 9 et 10<sup>7</sup> sans modification de squelette carboné.



Les deux formiates 9 et 10 (R = H) sont décrits dans la littérature;<sup>9,10</sup> les autres ont été préparés de façon univoque et caractérisés par leur analyse centésimale et les spectres IR et RMN (expérimentale).

L'analyse des produits obtenus est effectuée à divers temps de réaction lors de la solvolysé de solutions 0.015 M des tosylates 1b ou 6 à 100°. Après traitement par l'eau et extraction à l'éther, les produits formés sont caractérisés par IR et RMN et dosés par CPG.

Les seuls produits de réaction sont les formiates 9 et 10 (dans un rapport constant quel que soit le temps de réaction). Ceux-ci ne sont éventuellement accompagnés que du seul tosylate de départ (1b ou 6).

Le bilan réactionnel global est voisin de 100%. Nous rappelons dans le Tableau 1 les résultats obtenus.

Tableau 1 Produits de solvolysé des tosylates 1b et 6 dans le DMF à 100° % de 9 dans le mélange 9 + 10 des produits de réaction\*

Tosylate	R =	Cl	F	H	Me	OMe
1b		100	100	98	65	13
6				0		0

\* Produits de solvolysé de 1b dans EtOH aq.<sup>11</sup> % 2b (Y = OH, OEt) R = H 10, R = Me 3; R = OMe 0 signifie que les déterminations n'ont pas été effectuées.

#### Etude cinétique de la réaction

Les sels d'imminium 7 et 8 sont dosés dans le milieu réactionnel par acidimétrie en milieu non aqueux (par l'hydroxyde de tétra n-butyl-ammonium 0.1 N dans l'isopropanol-benzène en présence de bleu de thymol) (expérimentale). Nous avons pu ainsi suivre l'avancement de la réaction. Celle-ci est du premier ordre et la constante de vitesse globale  $k_1$ , calculée par la méthode des moindres carrés, ne varie pas au cours de la réaction.

Les valeurs obtenues sont portées dans le Tableau 2. Chaque mesure a fait l'objet d'un minimum de deux déterminations.

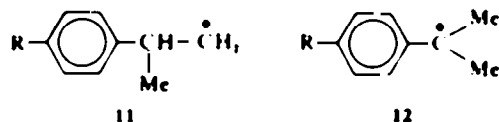
#### Discussion des résultats

Etude des produits formés.<sup>4</sup> (i) Formation intermédiaire d'un ion phénonium 3b. Comme nous

l'avons déjà signalé,<sup>4</sup> quel que soit R, la solvolysé des tosylates secondaires 6 conduit aux seuls formiates secondaires 10. Par contre, selon la nature du substituant R, la solvolysé des tosylates primaires 1b conduit soit au seul formiate primaire 9 soit à un mélange 9 + 10; le rapport 9/10 (9 est 2b, Y = O CHO; 10 est 4b, Y = O CHO) est toutefois très différent des rapports 2b/4b (Y = OH, OEt) obtenus lors de la solvolysé de 1b dans EtOH aqueux par Raber, *et al.*<sup>3</sup> (Tableau 1).

C'est pourquoi nous avons été amenés à considérer la formation d'un ion phénonium 3b pour interpréter l'existence de produits transposés 4b lors de la solvolysé des tosylates primaires 1b (R = H, Me, OMe).

Le fait que nous n'ayons pas trouvé de produits éthyléniques vient à l'appui de cette hypothèse de l'existence intermédiaire de l'ion 3b: en effet les ions non classiques de cette structure donnent rarement des oléfines, contrairement à ce qu'on pourrait attendre d'un ion tel que 11.<sup>12</sup> Autre fait à l'appui de la formation de l'ion 3b: nous n'avons pas trouvé de produit à carbone tertiaire provenant d'une attaque de l'ion 12 qui pourrait se former par migration d'hydrure à partir de l'ion classique 11.<sup>11</sup>



(ii) Evolution de l'ion 3b: site d'attaque par le DMF. L'évolution de l'ion 3b peut poser un problème car on sait, par exemple, que l'attaque des ions azidinium et des époxydes n'a pas lieu sur le même carbone selon la nucléophilie des réactifs<sup>13</sup> ou la nature du solvant.<sup>12</sup>

Puisque l'ion phénonium 3b se forme lors de la solvolysé des composés primaires 1b, il doit se former a fortiori à partir des composés secondaires 6: le processus (A) devrait être défavorisé dans ce dernier cas<sup>14</sup> par la présence du groupement Me, le processus (B) devrait être accéléré.<sup>3</sup>

La présence du seul formiate secondaire 10 lors de la solvolysé des tosylates secondaires 6 indique que l'ion phénonium 3b évolue de la même manière dans le DMF et EtOH aq.<sup>3</sup> l'attaque du solvant a lieu exclusivement sur le carbone le plus substitué de 3b.

Tableau 2 Constantes de vitesse  $k_1$  de solvolysé des tosylates 1b (solution 0.015 M) dans le DMF à 100°

1b	R =	Cl	F	H	Me	OMe
$10^3 (k_1 \pm \sigma)^*$		9.0 ± 0.2	9.8 ± 0.1	10.2 ± 0.3	16.0 ± 0.5	80 ± 3
sec						

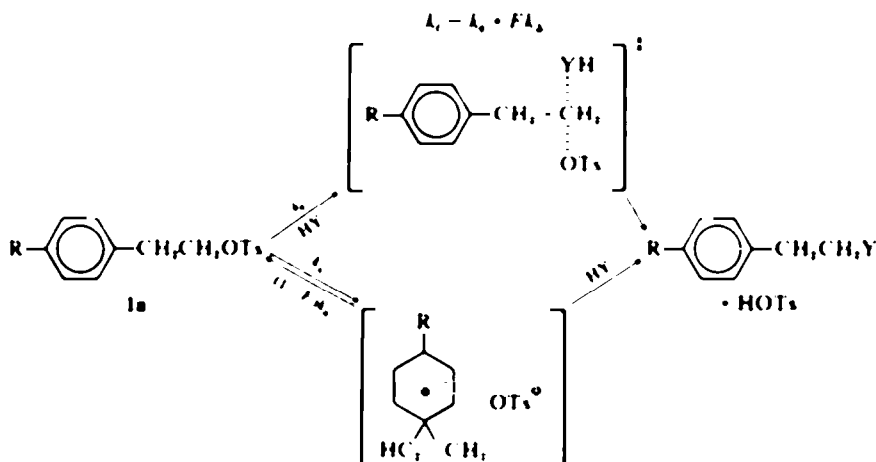
\*  $\sigma$  = écart-type ou déviation standard, les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0.999 à 0.996.

*Interprétation des données cinétiques. séparation des constantes de vitesse  $k_1$  en 2 termes  $k_1$  et  $k_2$ . Comparaison avec le milieu protique.* Winstein a proposé<sup>23</sup> de distinguer dans la constante de vitesse totale de solvolysé  $k_1$  des dérivés phénéthylés 1a deux termes: l'un,  $k_1$ , correspondant au processus (A) de substitution nucléophile par le solvant, l'autre,  $Fk_2$ , à la réaction avec assistance anchimérique du groupement aryle (B).

EtOH aq à 100° (dans le cas où R = OMe,  $k_2$  a été calculé par extrapolation des données à diverses températures)

Nous constatons que, pour R = H et R = Me,  $k_1^{DMF} / k_1^{EtOH}$  est de l'ordre de 1: les nucléophilies du DMF et de EtOH aq vis à vis du carbone sont du même ordre.

Nous constatons également que  $k_2^{DMF} < k_2^{EtOH}$  pour les substituants aromatiques considérés:



[(1 - F) représentant la fraction de retour interne]

Ce traitement cinétique a été repris par Schleyer et collaborateurs<sup>24</sup> et étendu au cas de la solvolysé des tosylates 1b.<sup>3</sup>

Dans le cas présent en milieu aprotique, la constante de vitesse  $k_1$  ne varie pas tout au long de la réaction, par conséquent, comme l'a montré Winstein,<sup>23</sup> le processus de retour interne est négligeable et nous considérerons F = 1, tout comme dans EtOH aq à 80%<sup>3</sup> (notons que ces solvants sont sensiblement *iso*-diélectriques).

$$\text{d'où } k_1 = k_1 + k_2$$

Les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  ont été calculées connaissant leur somme  $k_1$  et leur rapport  $k_1 / k_2 = 9/10$  [(A) conduisant à 9 et (B) à 10], leurs valeurs sont portées dans le Tableau 3. Dans ce tableau, figurent également les constantes  $k_1$  et  $k_2$  publiées par Raber *et al.*<sup>3</sup> pour la solvolysé de 1b dans

l'assistance électrophile du solvant à la rupture de la liaison C—OTs est plus importante en milieu protique: c'est pourquoi on obtient toujours beaucoup plus de produits transposés 4b à partir des tosylates 1b dans EtOH aq.<sup>3</sup> que dans le DMF.

Ces résultats permettent aussi d'interpréter le fait que, lors de la réaction de 1b avec  $\text{NaN}_3$ , dans le DMF seuls sont obtenus des produits de  $S_N2$  alors que dans EtOH aq. il y a  $S_N1$  et  $S_N2$  concurrente (voire la seule  $S_N1$  pour R = OMe). Deux facteurs complémentaires sont à prendre en considération: d'une part, les nucléophilies relatives de  $\text{N}_3^-$  et du solvant vis à vis de l'iodure de méthyle<sup>14</sup> qui montrent un accroissement du pouvoir nucléophile de l'anion quand on passe d'un solvant protique au DMF par suite de sa désolvatation, et d'autre part, le ralentissement de la solvolysé ( $k_2$ ) en milieu aprotique par rapport au milieu protique.

*Correlations de Hammett.* Si on effectue une corrélation  $\log k_1(R \neq H) / k_1(R = H) = f(\sigma)$  - voir

Tableau 3. Constantes de vitesse (sec<sup>-1</sup>) de solvolysé des tosylates 1b à 100°

	R	Cl	F	H	Me	OMe
DMF	$10^6 k_1$	9.0 ± 0.2	9.8 ± 0.1	10.0 ± 0.3	10.4 ± 0.3	10.8 ± 0.4
	$10^6 k_2$			0.2	5.6	69.2
EtOH aq 80%	$10^6 k_1$			9	10	
	$10^6 k_2$			73	506	4300

Signifie que les constants de vitesse ne sont pas mesurables

Fig 1., il apparaît, tout comme pour la solvolysé des dérivés phényliques primaires et secondaires en milieu protique,<sup>2,3</sup> une rupture de pente. Celle-ci a ici lieu au voisinage de  $\sigma = 0$  avec une très nette augmentation de cette pente vers les substituants électrodonneurs ( $\sigma < 0$ ).

Nous avons alors effectué des corrélations de Hammett à partir des constantes  $k_1$  et  $k_2$ .

(i) pour  $k_1$  (Fig 2). La corrélation donne une droite de pente  $\rho_1 = -0.16$  ( $r = 0.991$ ) en utilisant les constantes  $\sigma_p$ .<sup>11</sup> Avec les valeurs  $\sigma_p^{1,2}$  puisque le site d'attaque est séparé du noyau benzénique par un groupement  $CH_2$ , la corrélation donne  $\rho_1 = 0.18$  ( $r = 0.969$ ) et en négligeant  $R = OMe$   $\rho_1 = 0.16$  ( $r = 0.997$ ).

Ces faibles valeurs négatives de  $\rho_1$  sont voisines des valeurs obtenues à partir des constantes  $k_1$  de solvolysé des tosylates d'aryl-2-éthyle 1a dans  $AcOH$ <sup>2</sup> [ $\rho_1 = 0.115$ ] et de solvolysé des tosylates secondaires 6 dans  $Et(OH)_{aq}$ <sup>3</sup> [ $\rho_1 = 0.25$ ].

La faible valeur de  $\rho_1$  et l'influence négligeable du solvant montrent que, lors de la substitution

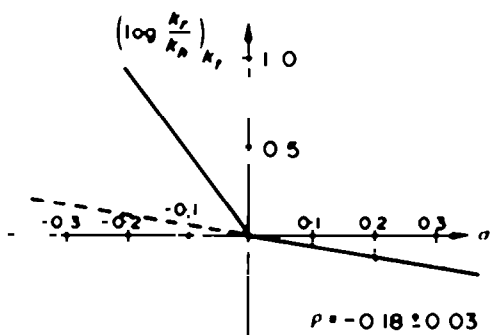


Fig 1

\* Il est bien évident que l'utilisation dans le DMF<sup>13</sup> des valeurs  $\sigma_p$ ,  $\sigma_p$  et  $\sigma^+$  déterminées en milieu protique, entachent les valeurs de  $\rho$  d'une erreur sensible. C'est pourquoi nous ne donnerons pas une interprétation précise de ces chiffres qui ne sont qu'indicatifs: ainsi dans le cas de  $\rho_1$ , nous nous bornerons à retenir une valeur faiblement négative, dans celui de  $\rho_2$  une forte valeur négative

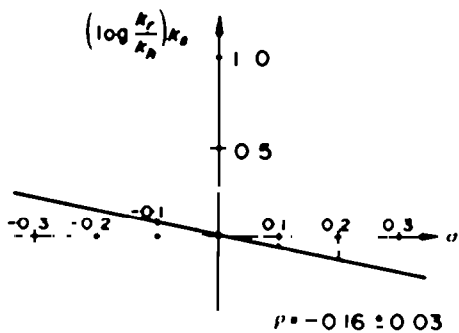


Fig 2

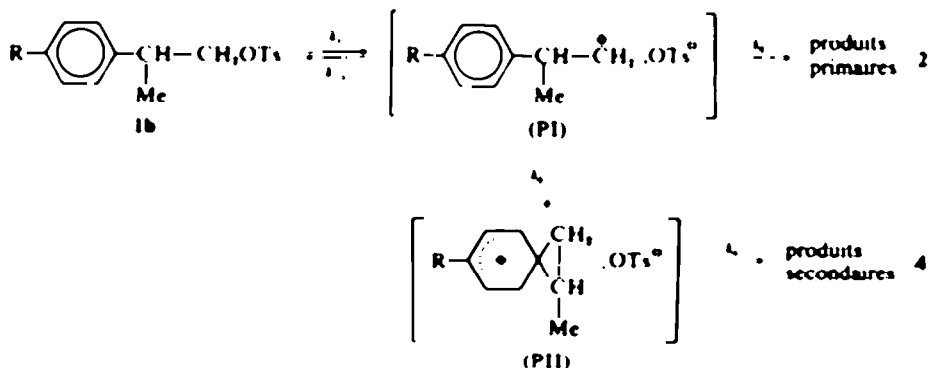
nucléophile solvolytique, il y a dans l'état de transition peu de développement de la charge positive sur le carbone porteur du groupe partant.

(ii) pour  $k_2$ . En utilisant les constantes  $\sigma^+$ , la corrélation conduit à  $\rho_2 = -3.8 \pm 0.5$ . Le même calcul effectué à partir des données de Raber *et al*<sup>14</sup> dûment ramenées à  $100^\circ$ , donne  $\rho_2 = -2.4 \pm 0.2$  — valeur très proche de celle obtenue par Harms *et al*.<sup>2</sup> lors de l'acétolysé des tosylates 1a.

L'ordre de grandeur de  $\rho_2$  est à l'appui de la formation de **3b** et semble indiquer un développement important de charge positive dans l'état de transition du processus (B) qui est ainsi proche de l'ion phénonium **3b**.

*Discussion sur le "mécanisme unifié  $S_N1-S_N2$  par paire d'ions intermédiaire."* On peut également tenter d'interpréter nos résultats au vu du "mécanisme unifié de substitution par paire d'ions" proposé par Snee *et al*<sup>16</sup> bien que celui-ci soit très controversé.<sup>14</sup> Selon ces auteurs, pour  $S_N1$  et  $S_N2$  compétitives il y a passage par un intermédiaire commun de type paire d'ions dans l'étape déterminante de la réaction, cette paire d'ions retenant sa configuration initiale (PI). Dans le cas d'un réarrangement par l'intervention d'un groupe voisin il convient de considérer un second type de paire d'ions, réarrangée (PII).

Soit donc le schéma:



Un tel mécanisme par paire d'ions commune PI nous semble à écarter: — les étapes déterminantes ne peuvent être que  $k_1$  et  $k_2$ ; à  $k_1$  est associée une valeur  $\rho$ , de l'ordre de -0.2 et à  $k_2$  une valeur de  $\rho_2$  de l'ordre de -3.8. ( $k_1$  aurait été l'étape déterminante si les deux valeurs de  $\rho_1$  et  $\rho_2$  avaient été voisines).

— la faiblesse de la valeur de  $\rho$ , pour  $k_1$ , indique un faible développement de charge sur le carbone. Cette valeur est en faveur d'un mécanisme  $S_N2$  classique avec attaque du nucléophile sur un centre carboné covalent.

#### CONCLUSIONS

La solvolysse des tosylates d'aryl-2 propyle-1 **1b** a lieu dans le DMF, tout comme en milieu protique, par deux processus compétitifs qui ont pu être précisés en examinant la nature des produits, les constantes de vitesse et en effectuant des corrélations de Hammett. L'un implique une substitution nucléophile par le solvant avec très peu d'accumulation de charge dans l'état de transition (solvolysse de type  $S_N2$ ); l'autre est une solvolysse unimoléculaire avec participation du groupement aryle et formation d'un ion phénonium **3b**, l'état de transition étant proche de cet ion. La répartition des charges dans les états de transition des deux mécanismes est comparable dans les deux types de solvant, aprotique et protique.

Le rapport des produits formés **2b** et **4b** est très différent dans les deux milieux: pour un substituant R donné, la proportion de produit transposé **4b** (provenant du second processus) est beaucoup moins importante en milieu aprotique qu'en milieu protique grâce à la conjonction de deux facteurs: — le DMF est de nucléophilie voisine de celle de l'éthanol aqueux à 80% vis à vis du carbone; — par contre, le DMF assiste peu la rupture de la liaison C—OTs, contrairement au solvant hydroxylé: c'est alors ce second facteur qui est responsable de nos observations.


#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN sont effectués sur un appareil Varian A 60 (TMS étalon interne), les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  ppm. Les spectres IR sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 157. Les chromatographies en phase gazeuse sont effectuées sur un appareil Girdel 75 FS 1 équipé d'un intégrateur Kent Chromalog 2.

*Purification du DMF* Le diméthylformamide est


distillé sur CaH<sub>2</sub> sous pression réduite et sous courant d'azote. Il est utilisé dans les 48 hr suivant la distillation.

*Préparation des matières premières* Les tosylates **1b** sont préparés à partir des hydratropaldéhydes correspondants

*Synthèse des hydratropaldéhydes* R——CH-

(Me) CHO et des aryl-2 propanols (**2b**, Y = OH).

(i) R = H, F, Cl, Me. Par la réaction de Darzens, les acéto-

phénones R——CO—Me, traitées par CCl<sub>4</sub>,

COEt en présence de NaH dans l'HMPT,<sup>19</sup> sont converties en esters glycidiques. Par traitement par EtONa dans EtOH puis réaction avec HCl du sel ainsi formé, on obtient les hydratropaldéhydes.<sup>20</sup>

(ii) R = OMe. La réaction précédente donnant de mauvais rendements dans ce cas, la synthèse a été menée à bien en une étape selon la méthode de Bougault<sup>21</sup> en traitant l'anethol par l'oxyde jaune de mercure et l'iode dans l'éther saturé d'eau E<sub>6</sub>, -108-110° (rendement 47%). Les hydratropaldéhydes sont réduits par LiAlH<sub>4</sub> dans le THF en aryl-2 propanols (**2b**, Y = OH).

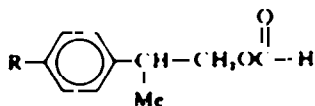
*Synthèse du (p-méthoxyphényl)-2 propanol 2b* (R = OMe, Y = OH) Une seconde voie de synthèse a également été utilisée. L'acide p-méthoxyphényl acétique est converti en ester éthylique, la méthylation de cet ester par un équivalent molaire de MeI en présence de NaNH<sub>2</sub> dans NH<sub>3</sub> liquide<sup>22</sup> conduit avec un rendement de 80% à l'ester éthylique de l'acide (p-méthoxyphényl)-2 propylique. Celui-ci est alors réduit en alcool par LiAlH<sub>4</sub> dans le THF.

*Synthèse des tosylates d'aryl-2 propyle 1b*. Les aryl-2 propanols **2b** (Y = OH), traités par le p-TsCl dans la pyridine à 0-10°, conduisent aux tosylates. Ceux-ci sont purifiés et recristallisés dans l'hexane ou EtOH absolu. **1b**, R = F, P.F. = 54.5-55° (Calc. C, 62.34, H, 5.52, S, 10.37. Trév. C, 62.31, H, 5.61, S, 10.38%). RMN  $\delta$  ppm Me (tosylate) 2.42; Me d (J 7 Hz) 1.25; CH<sub>2</sub> d (J 7 Hz) 3.97; H m 3.0.

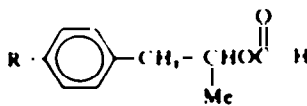
Les constantes de autres tosylates **1b** (R = H, Me, OMe, Cl) sont très voisines de celles obtenues par Depuy *et al.*<sup>23</sup> et par Raber *et al.*<sup>24</sup>

*Synthèse des tosylates d'aryl-1 propyle-2 (6)* Ceux-ci sont obtenus par tosylation des alcools correspondants. **6**, R = OMe. L'alcool **4b** (R = OMe, Y = OH) est obtenu par réduction de la p-méthoxybenzyl méthyl cétone par LiAlH<sub>4</sub> dans le THF. Celui-ci est traité par TsCl dans la pyridine, on obtient un mélange de tosylate **6** et de dérivé chloré **4b** (R = OMe, Y = Cl), le tosylate **6** est obtenu pur après 3 recristallisations à 80° dans éther <sup>50</sup> pentane 50.

*Synthèse et caractérisation des formiates 9 et 10* Ceux-ci sont préparés par action sur les alcools de l'acide formique en milieu benzénique en présence de traces H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à supprimer. Les formiates **9** et **10** (R = H) ont été décrits dans la littérature.<sup>25</sup>



9 (R = H, F, Cl, Me, OMe)



10 (R = H, OMe)

IR 9 et 10 non discernables l'un de l'autre bandes caractéristiques communes: 1735 cm<sup>-1</sup> (ester), 1180 cm<sup>-1</sup> (formiate) 740 cm<sup>-1</sup> (aromatique, R = H) et 830 cm<sup>-1</sup> (aromatique, R ≠ H)

RMN δ	ppm	9	10
Me d	(J 7 Hz)	1.30	1.22
CH m		3.05	5.18
CH <sub>2</sub> d	(J 7 Hz)	4.20	2.82
Phs		7.20	7.20
H(CO)s		7.92	7.92

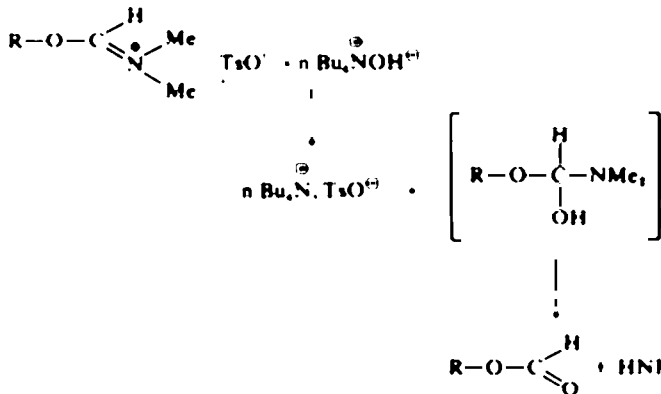
CPC: Colonne de longueur 2 m, diamètre 1/8" imprégnée de EG.SX à 15% sur Chromosorb WAW 60-80 Mesh. Le gaz vecteur est l'azote et la pression en tête de colonne de 1.15 bar.

Les temps de rétention figurent dans le tableau ci-dessous.

R	Température four (°C)	Temps de rétention (min)	
		9	10
H	140	8.5	6.9
Me	140	11.8	9.6
F	140	9.6	7.7
Cl	140	22.9	
OMe	180	12.4	11.2

9 (R = Me) (Calc. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>, C, 74.16, H, 7.86, O, 17.98. Trvè C, 74.11, H, 8.06, O, 17.90%).  
9 (R = Cl) (Calc. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, C, 60.45, H, 5.54, O, 16.12. Trvè C, 60.36, H, 5.60, O, 16.16%).

Méthodes de dosage: Sels d'imminium 7 et 8. Nous avons observé que les sels d'imminium peuvent être dosés en milieu DMF par l'hydroxyde de tétra-n-butyl-ammonium en présence d'un indicateur tel que le bleu de thymol de pK<sub>a</sub> = 16, donc insensible à la diméthylamine. La réaction est la suivante:



Formates 9 et 10. Après hydrolyse des sels d'imminium 7 et 8, les formates 9 et 10 sont dosés par CPC et par RMN avec étalon interne (p-aminaldéhyde), le rendement en formiate est ainsi déterminé (voir partie théorique).

Dans le cas de 9 (R = H, Me, OMe), la constance du rapport 9/10 a été mise en évidence par CPC en effectuant

l'analyse à 6 temps différents de réaction. Le rapport des aires 9/10 ne varie pas (tolérance = 1%).

Processus cinétique. Nous avons utilisé la méthode des ampoules scellées. La préparation des solutions 0.015 M de tosylates 1b dans le DMF et le remplissage des ampoules de 2.5 ml se fait à l'abri de l'humidité. Les dosages sont effectués à la microburette sur trois prélèvements de 2 ml à chaque temps.

Nous avons calculé la pente de la droite log (a - x) en fonction du temps<sup>11</sup> (a étant la concentration initiale de tosylate 1b, (a - x) est sa concentration instantanée évaluée par dosage acidimétrique des sels d'imminium). Nous avons également déterminé les déviations standards et les coefficients de corrélation (r de l'ordre de 0.999 et supérieurs à 0.996).

Tous ces calculs ont été effectués sur une calculatrice-programmable Hewlett-Packard 9100 B. Chaque cinétique comporte une dizaine de mesures, chacune a fait l'objet de trois déterminations de constantes de vitesse.

Remerciements. Nous remercions Melle Tchoubar de l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et le Professeur P. V. R. Schleyer de la communication de certains de ses articles avant publication.

BIBLIOGRAPHIE.

<sup>1</sup>A. Loupy et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim.* 2306 (1971).  
<sup>2</sup>S. G. Smith, A. H. Fairberg et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 618 (1961).  
<sup>3</sup>D. J. Cram, *Ibid.* 71, 3863 (1949), 74, 2129 (1952).  
<sup>4</sup>M. G. Jones et J. I. Coke, *Ibid.* 91, 4284 (1969), <sup>5</sup>R. J. Jablonski et E. I. Snyder, *Ibid.* 91, 4445 (1969), <sup>6</sup>M. D. Bentley et M. J. S. Dewar, *Ibid.* 92, 3996 (1970), <sup>7</sup>J. M. Harris, F. L. Schadt, P. V. R. Schleyer et C. J. Lancelot, *Ibid.* 91, 7508 (1969).  
<sup>8</sup>A. Loupy et J. Seyden-Penne, *C. R. Acad. Sci. (C)*, 273, 1665 (1971).  
<sup>9</sup>D. J. Raber, J. M. Harris et P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4829 (1971).  
<sup>10</sup>Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26, 1723 (1961).

G. J. Martin, S. Pognant, M. L. Filbeux et M. T. Quemener, *Tetrahedron Letters* 5061 (1970), S. Maçon et A. Thuillier, *C. R. Acad. Sci. (C)*, 273, 251 (1971).  
<sup>11</sup>W. Zaegenhein et W. Franke, *Chem. Ber.* 93, 1681 (1960), D. R. Dalton, R. C. Smith et D. G. Jones, *Tetrahedron* 26, 575 (1970).

- <sup>1</sup>I. Litvinova, E. P. Kishina, Y. A. Kireev, I. N. Bratus et V. G. Voronin, *Maslozhir Prom* **33**, 31 (1967), *Chem. Abstr.* **67**, 32427u (1967)
- <sup>2</sup>S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber, A. H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1140 (1952)
- <sup>3</sup>P. V. R. Schleyer et C. J. Lancokot, *Ibid.* **91**, 4297 (1969)
- <sup>4</sup>G. A. Olah et R. D. Porter, *Ibid.* **93**, 6877 (1971)
- <sup>5</sup>D. R. Crist et N. J. Leonard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 962 (1969)
- <sup>6</sup>I. Wartski et C. Wakselman, *Bull. Soc. Chim.* 1478 (1972)
- <sup>7</sup>D. Bethell et V. Gold, *Carbonium ions*, p. 152. Academic Press, New York, (1967)
- <sup>8</sup>S. Winstein, F. Allred, R. Heck et R. Glick, *Tetrahedron* **3**, 1 (1958)
- <sup>9</sup>A. J. Parker, *Advances in Physical Organic Chemistry*, p. 220. V. Gold Ed., Academic Press, New York **5**, (1967)
- <sup>10</sup>I. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, p. 356. 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, (1970)
- <sup>11</sup>A. Buckley, N. B. Chapman, M. R. J. Dack, J. Shorter et H. M. Wall, *J. Chem. Soc. (B)*, 631 (1968), R. W. Taft, F. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen et G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 709 (1963)
- <sup>12</sup>C. Gilbert, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim.* 2405 (1970)
- <sup>13</sup>C. F. H. Allen et J. Van Allan, *Organic Syntheses, Coll. 3*, 733 (1955)
- <sup>14</sup>J. Bougault, *Ann. Chem. Phys.* **7**, **25**, 516 et 549 (1902), F. Cattelain, *Bull. Soc. Chim. (5<sup>e</sup> ser)*, 907 (1942)
- <sup>15</sup>W. G. Kenyon, F. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 2937 (1965)
- <sup>16</sup>C. H. Depuy, D. I. Storm, J. I. Frey et C. G. Saylor, *J. Org. Chem.* **35**, 2746 (1970)
- <sup>17</sup>J. C. Jungers, J. C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. LePrince et G. E. Limid, *Cinétique Chimique Appliquée*, Ed. Technip, 145-150 (1958)
- <sup>18</sup>S. Winstein, F. Clippinger, A. H. Faunberg, R. Heck et G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 328 (1956)
- <sup>19</sup>R. A. Sreen et W. Larsen, *Ibid.* **91**, 362 (1969), **91**, 6031 (1969)
- <sup>20</sup>R. J. Gregory, G. Kohnstam, M. Paddon Row et A. Queen, *Chem. Comm.* 1032 (1970), D. J. McLennan, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1577 (1972)