

CINETIQUE ET MECANISME DE LA REACTION DE PROTOTROPIE DES COMPOSES PROPARGYLIQUES, ALLENIQUES ET PROPYNYLIQUES PORTANT UN HETEROATOME (COLONNE Vb ET VIb)

G. POURCELOT et P. CADIOT

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P., 11, Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris
 Cedex 05, France

et

C. GEORGOLIS

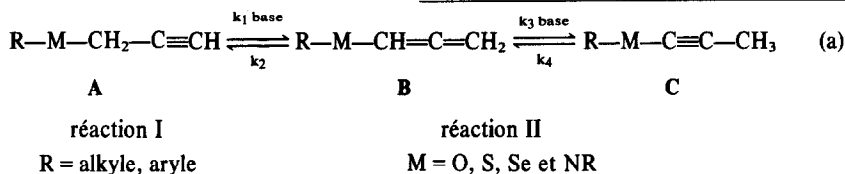
CNRS, Equipe de recherche No. 84, associée à l'Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris,
 France

(Received in France 14 September 1981)

Abstract—A detailed kinetic study of the prototropic rearrangement of the system $RMCH_2-C\equiv CH \rightleftharpoons RM-CH=C=CH_2 \rightleftharpoons RM-C\equiv C-CH_3$ where $M = NR, O, S, Se$ is presented. Using deuterated substrates the nature of the reactive intermediates and, in the case of $M = S$, the activation energy–reaction coordinate profile are established.

La cinétique d'isomérisation prototropique de composés propargyliques de type A en composés alléniques B et propynyliques C en présence de base peut-être représentée par le schéma réactionnel de deux réactions successives I et II (a).

Ce premier cas peut-être traité par une seconde méthode dite aux abaques: il est possible de déterminer simultanément k_1 et k_3 , soit à partir de la seule courbe $B = f(t)$ soit à partir de $C = f(t)$ en se servant d'abaques calculées par approximations successives.⁸



L'aspect qualitatif de cette réaction de prototropie a été développé depuis plusieurs années, et deux intéressantes mises au point de Arens¹ et Bushby² ont paru à ce sujet. Par ailleurs, quelques résultats obtenus au laboratoire, en particulier dans le domaine de la cinétique, ont déjà été publiés.³⁻⁷

L'objet de cette publication est de présenter les résultats de nos expériences de marquage au deutérium qui ont permis de préciser la nature des intermédiaires réactionnels et d'établir, dans le cas où $M = \text{soufre}$, le profil énergétique de la réaction d'isomérisation.

Nous avons également consigné dans cet article l'ensemble des résultats cinétiques de la transposition (a) en fonction des divers paramètres, notamment de la nature de l'hétéroatome M et du substituant R .

RESULTATS

L'étude cinétique est conduite suivant quatre méthodes, indépendantes et complémentaires, dont le choix dépend de la réversibilité de la transformation.

1er cas. Lorsque la transformation est irréversible: $A \xrightarrow[k_3]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ la courbe expérimentale $A = f(t)$ à partir de A pur et la courbe expérimentale $B = f(t)$ à partir de B pur permettent le calcul direct de k_1 et k_3 .³

2ème cas. Lorsque la transformation est réversible:

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} C$ deux méthodes indépendantes sont utilisées.

(a) Une méthode graphique qui permet d'évaluer respectivement les constantes de vitesse k_1 et k_2 en partant de A en se limitant à la partie de la courbe cinétique précédant l'apparition de C. De même, les constantes de vitesse k_3 et k_4 sont déterminées en partant de C et en se limitant à la partie de la courbe cinétique précédant l'apparition de A. Cette méthode, dont le principe a été publié⁵ n'est, par conséquent, utilisable que si l'apparition de C (ou de A) n'intervient que très lentement.

(b) Les constantes de vitesse k_1, k_2, k_3, k_4 sont déterminées par ordinateur à l'aide d'une méthode itérative mise au point au laboratoire.⁷ A partir des courbes $A = f(t), B = f(t)$ et $C = f(t)$ en prenant au départ les composés purs A, B et C, il est toujours possible d'atteindre avec une bonne précision ces quatre constantes de vitesse.

La comparaison des valeurs obtenues par ces deux dernières méthodes dans le cas de la transformation réversible (Tableau 1) fait ressortir une bonne concordance en ce qui concerne les constantes de vitesse k_1, k_3, k_4 ; des écarts nettement plus grands sur k_2 , toutefois, ceux-ci ont été discutés par ailleurs.⁷

(A) *Evaluation des constantes de vitesse en milieu deutérié*

La base employée est le méthylate de sodium (N/10) dans le méthanol absolu deutérié (MeOD) à la température de 35°.

(1) *Isomérisation du (²H-3) phenylthio-1 propyne-2*

(a) L'ensemble des principales transformations possibles à partir de ce composé est résumé dans le schéma réactionnel (b).

Nous avons représenté en pointillés les réactions qui, bien que possibles, n'interviennent pas ou très peu dans les conditions de température et de temps utilisées. Les indices *t* et *d* se réfèrent à la transposition propargyl-allénylique avec respectivement soit reprotonation par transfert du proton du carbone en α du soufre au carbone terminal, soit deutériation de ce dernier par le milieu (MeOD). L'indice *e* se réfère à la réaction d'échange des protons sur le carbone en α du soufre avec le milieu (MeOD).

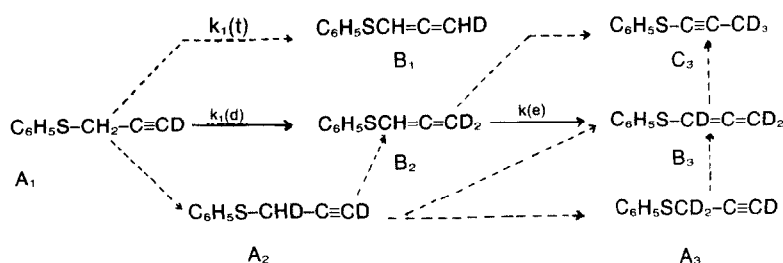


Schéma réactionnel (b).

Tableau 1.

$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$	M	t°	R	$k_3 \times 10^6$	$k_4 \times 10^6$	M	t°	R
15,4 ¹	0	S	44	C ₆ H ₅	28 ¹	0	S	44	C ₆ H ₅
38,3 ¹	0	S	52	C ₆ H ₅	95 ¹	0	S	52	C ₆ H ₅
79,7 ¹	0	S	60	C ₆ H ₅	200 ¹	0	S	60	C ₆ H ₅
2,38 ¹	0	S	50	C ₂ H ₅	6,9(G)	1,13(G)	Se	48	C ₆ H ₅
7,94 ¹	0	S	60	C ₂ H ₅	6,3(N)	1,06(N)			
19,6 ¹	0	S	70	C ₂ H ₅	24,7(G)	4,05(G)	Se	60	C ₆ H ₅
4 ¹	0	S	44	CH ₃ -C ₆ H ₄	21,4(N)	3,76(N)			
8,3 ¹	0	S	44	CH ₃ -C ₆ H ₄	83,3(G)	15,3(G)	Se	72	C ₆ H ₅
48,7 ¹	0	S	44	Cl-C ₆ H ₄	90,4(N)	15,6(N)			
360 ¹	0	S	44	N≡C-C ₆ H ₄	0,50(G)	2,85(G)	N	35	CH ₃
					0,40(N)	2,80(N)			
2,94 (G)	1,01 (G)	Se	48	C ₆ H ₅	140(N)	49(N)	N	35	C ₆ H ₅
2,53 (N)	0,15 (N)								
10,93 (G)	2,97 (G)	Se	60	C ₆ H ₅					
9,48 (N)	0,66 (N)								
59,85 (G)	9,08 (G)	Se	72	C ₆ H ₅	ΔH^*	ΔS^*	k	M	R
33,85 (N)	2,18 (N)				91,9	-17,6	k ₁	S	C ₆ H ₅
					87,4 ¹	-23,4 ¹			
11,7 ²	1,8 ²	O	70	C ₆ H ₅	107,4	-1,3	k ₃	S	C ₆ H ₅
					104,9 ³	-1,3 ³			
0,33 (D)	0	N	35	CH ₃	100,3	-13	k ₁	S	C ₂ H ₅
0,32 (N)					94,05 ³	-23 ¹			
15,6 (D)	0	N	35	C ₆ H ₅	96,6	-13	k ₁	Se	C ₆ H ₅
18,2 (N)					98,2	-30,9	k ₂	Se	C ₆ H ₅
					99,5	-34,3	k ₃	Se	C ₆ H ₅
					100,3	-47,2	k ₄	Se	C ₆ H ₅

Les constantes *k* sont exprimés en sec⁻¹: (G) méthode graphique;⁵ (N) méthode numérique par ordinateur;⁷ (D) méthode directe.³ 1, Valeur moyenne entre méthode directe et méthode aux abaque.⁸ 2, Valeur données avec les approximations citées.⁶ 3, Calculés par programme ordinateur.⁷ ΔH et ΔS sont données respectivement en kJ et J/dgré/mole avec des erreurs relatives de $\pm 10\%$ pour ΔH et $\pm 15\%$ pour ΔS .

L'évolution des différents isomères est suivie par deux méthodes indépendantes: RNM et chromatographie en phase gazeuse.

(1) L'examen du spectre R.M.N. en fonction du temps montre:

La disparition de A₁ (et éventuellement de A₂ s'il y a échange) par la variation du signal de SCH₂-(et SCHD) singulet à 3,5 ppm.

L'apparition de l'isomère B₂ (singulet de SCH = à 6 ppm) qui passe par un maximum d'environ 20% pour décroître finalement jusqu'à une valeur négligeable.

(L'étude par la suite montrera que B₂ échange -SCH= en -SCD= pour se transformer en B₃).

L'absence de doublet à 5 ppm montre que l'isomère B₁ (C₆H₅SCH=C=CHD) ne se forme pas (il n'y a pas transfert intramoléculaire⁹ du proton arraché par la base). En conséquences la transformation de A₁ vers B₁ est négligeable.

L'apparition du signal correspondant à MeOH (sin-

gulet à 5 ppm). La courbe de disparition de SCH₂ en fonction du temps permet d'atteindre une constante de vitesse $k_{obs}(RMN) = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Celui-ci traduit la superposition de deux réactions: l'isomérisation $A_1 \rightarrow B_2$ ($k_1(d)$) et éventuellement l'échange au niveau de S-CH₂ ($A_1 \rightarrow A_2$) et S-CHD ($A_2 \rightarrow A_3$).

(2) La chromatographie en phase gazeuse reflète la seule transformation des isomères propargyliques (A_1 + éventuellement A_2 et A_3) en isomères alléniques en fonction du temps. Cette courbe conduit à une constante de vitesse $k_{obs}(\text{chromato}) = (1,26 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1})$ correspondant à la seule réaction d'isomérisation.

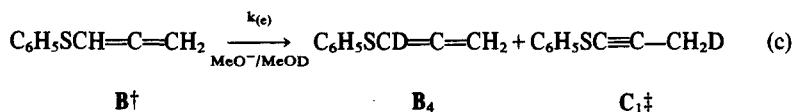
Les deux constantes de vitesse peuvent se mettre sous la forme:

$$k_{obs}(R.M.N.) = -d[A_1 + A_2/2]/dt$$

$$k_{obs}(\text{chromato}) = -d[A_1 + A_2 + A_3]/dt.$$

Ces deux constantes de vitesse sont égales si la vitesse de la réaction d'échange est négligeable devant la réaction d'isomérisation. Réciproquement, les valeurs très proches ($1,42$ et $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) des deux constantes de vitesse permettent de conclure que la réaction d'échange au niveau de SCH₂ peut être, en première approximation, négligée et que A_1 évolue directement en B_2 sans échange préalable notable en A_2 (transformation $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow B_2 + B_3$ exclue). La chromatographie en phase gazeuse montre également que les réactions d'isomérisation $B_2 \rightarrow C_3$ ou $B_3 \rightarrow C_3$ sont tout à fait négligeables. En effet C_3 n'apparaît pas dans les conditions expérimentales utilisées.

(2) *Deutériation du phénylthiopropadiène B.* Cependant pour confirmer à la fois ce dernier point et l'existence de la réaction d'échange $B_2 \rightarrow B_3$ ($k(e)$) le phénylthiopropadiène **B** a été placé dans les mêmes conditions opératoires (réaction c) et son évolution suivie par RMN.



Le composé **B** offre possibilité d'étudier la sélectivité de l'échange entre les deux sites réactionnels SCH= et =CH₂. L'absence d'échange sur =CH₂ permettrait de conclure (Schéma (d)) à la formation préférentielle du carbanion $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{C}-\text{CH}_2$ (carbanion β) par rapport au carbanion $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{C}=\text{CH}$ (carbanion α).

Le spectre RMN de **B** présente un triplet à 6 ppm pour SCH= et un doublet à 5 ppm pour =CH₂. On vérifie par intégration de ces deux pics que l'échange se fait sur CH= et non sur =CH₂ et que le composé $\text{C}_1(\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{D})$ n'apparaît que très lentement dans le milieu

†Intégration du pic SCH= à 6 ppm. Il est intéressant de noter que la valeur de l'intégration à 5 ppm croît (apparition du pic MeOH superposé au pic C=C-CH₂ constant) il est vérifié que le proton de SCH= se retrouve intégralement sur MeOH car la somme résultante des intégrations à 5 et 6 ppm reste rigoureusement constante.

‡Intégration du pic-CH₂D à 2 ppm.

réactionnel (2 à 3% de C_1 formé après que 75% de **B** aient été transformés en $\text{B}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCD}=\text{C}=\text{CH}_2)$.

Cela confirme que les réactions d'isomérisation $\text{B}_2 \rightarrow \text{C}_3$ et $\text{B}_3 \rightarrow \text{C}_3$ sont négligeables. La constante de vitesse $k(e)$ calculée à partir de la courbe $\text{B} = f(t)$ est égale à $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ à la température de 35°.

(B) *Evaluation des constantes de vitesse selon la nature de l'hétéroatome M et du substituant R.*

L'ensemble des résultats a été consigné dans le tableau 1.

DISCUSSION DES RESULTATS

La faible valeur de l'entropie d'activation de chaque réaction et la détermination d'un ρ de Hammett de 2,1° suggèrent fortement l'existence d'un intermédiaire réactionnel à caractère carbanionique prononcé.⁷ Un tel intermédiaire¹⁰ a également été mis en évidence pour des réactions analogues dans la série des acides propargyliques. Par ailleurs, il a été récemment établi¹¹ avec un dérivé de l'indène, qu'un même intermédiaire carbanionique intervenait sous l'influence d'une base dans les deux réactions concurrentes d'élimination et de prototropie 1-3.

Compte tenu de l'absence de relation entre la facilité de formation du carbanion et la polarisabilité de l'hétéroatome,⁷ l'ensemble de ces données autorise la représentation de la réaction globale par le schéma (d).¹³

Cependant pour atteindre le profil énergétique de la réaction, il est indispensable de connaître le rapport des vitesses de reprotonation du carbanion α (ou β) intermédiaire c'est à dire le rapport κ'_1/κ_2 (ou κ'_1/κ_4), le "collapse ratio" selon Cram.¹³

Les résultats obtenus indiquent que: pour la réaction I $\kappa'_1 \gg \kappa_2$ puisqu'il est établi que la vitesse d'échange sur -CH₂ est négligeable par rapport à vitesse d'isomérisation; pour la réaction II $\kappa_4 \gg \kappa'_3$ puisqu'il est établi que la

vitesse d'échange sur -SCH= est grande par rapport à la vitesse d'apparition de $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{D}$.

A la suite de ces remarques, nous pouvons essayer d'exprimer la constante de vitesse observée pour la réaction I en fonction de κ_1 , κ_2 , κ'_1 et κ'_2 . En effet la variation de la concentration du constituant A en fonction du temps s'écrit:

$$\frac{dA}{dt} = -\kappa_1 A + \kappa_2 \alpha \quad (1)$$

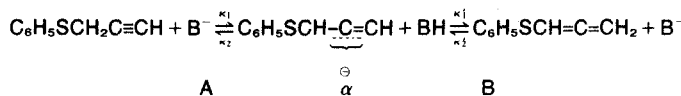
En appliquant à la réaction I l'approximation de l'état stationnaire on obtient:

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{\kappa_1 \kappa'_1 A + \kappa_2 \kappa'_2 B}{\kappa'_1 + \kappa'_2} = -k_{obs}^I A \quad (2)$$

Si κ'_2 , constante de vitesse d'apparition du carbanion α à partir de l'isomère **B**, est très faible, et on vérifie que c'est effectivement le cas, le terme $\kappa_2 \kappa'_2 B$ est négligeable. Par ailleurs, comme $\kappa'_1 \gg \kappa_2$, il advient que:

$$k_{obs}^I = \kappa_1 \quad (3)$$

Réaction I



Réaction II

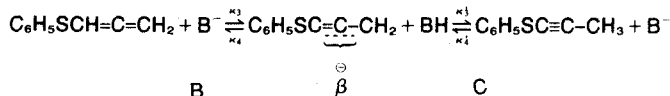


Schéma (d).

C'est à dire que pour la réaction I la vitesse mesurée reflète sensiblement la vitesse d'arrachement du proton.

Pour la réaction II, en adoptant une démarche analogue, on peut exprimer le coefficient de vitesse observée $k_{\text{obs}}^{\text{II}}$ en fonction de κ_3 , κ_4 , κ_3' et κ_4' .

La variation de la concentration du constituant B en fonction du temps s'écrit:

$$\frac{dB}{dt} = -\kappa_3 B + \kappa_4 \beta \quad (4)$$

et l'approximation de l'état stationnaire conduit à:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{-\kappa_3 \kappa_3' + \kappa_4 \kappa_4' C}{\kappa_3' + \kappa_4} = -k_{\text{obs}}^{\text{II}} B. \quad (5)$$

Comme $\kappa_4 \gg \kappa_3'$ et $\kappa_4' \approx 0$, la transformation allénique \rightarrow propynylique étant irréversible dans les conditions expérimentales utilisées, il advient finalement que:

$$k_{\text{obs}}^{\text{II}} = \kappa_3 \kappa_3' \frac{\kappa_3'}{\kappa_4}. \quad (6)$$

Cette relation indique que pour la réaction II la vitesse mesurée est très inférieure à la vitesse d'arrachement du proton puisque κ_3'/κ_4 est très petit.

L'évaluation de ce rapport est délicate. Toutefois il a été vu précédemment (réaction (c)) que la réaction de deutériation de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ (B) conduit après 60 min à 35° à 75% de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SCD}=\text{C}=\text{CH}_2$ (B_d) et à des traces (2-3%) de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{D}$ (C₁).

Le "collapse ratio" de la réaction II κ_3'/κ_4 peut-être assimilé au rapport $C_1/B_d = 2,5/75 = 3 \times 10^{-2}$. Or expérimentalement $k_{\text{obs}}^{\text{II}} = 28 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ et d'après l'eqn (6).

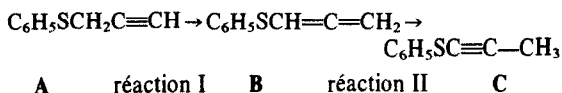
$$\kappa_3 \kappa_3' \frac{\kappa_3'}{\kappa_4} = 28 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}.$$

Ainsi, κ_3 , constante de vitesse d'arrachement du proton pour la réaction II est égale à $28 \times 10^{-6} \times (\kappa_4/\kappa_3')$ soit $28 \times 10^{-6} \times (10^2/3) = 9 \times 10^{-4}$.

Si on compare ce résultat avec la constante de vitesse d'arrachement du proton pour la réaction I c'est à dire $\kappa_1 = k_{\text{obs}}^{\text{I}} = 15 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, il ressort que les deux valeurs κ_3 et κ_1 sont sensiblement du même ordre de grandeur. Ceci est intéressant à souligner dans cette série car en série hydrocarbonée la vitesse d'arrachement d'un hydrogène sur un carbone sp_2 est habituellement

beaucoup plus faible que sur un carbone sp_3 de type allylique.¹²

L'ensemble de cette étude nous permet de tracer le profil énergétique (Fig. 1) de la transformation:



En effet, les valeurs cinétiques figurant dans le tableau 1 permettent, en première approximation, le calcul de ΔG^\ddagger à l'aide de la relation

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (T = 273 + 35^\circ).$$

En prenant pour ΔH^\ddagger la valeur moyenne des deux déterminations, graphique et par ordinateur, on a pour la réaction I:

$$\Delta H^\ddagger = 89.7 \text{ et } \Delta G^\ddagger = 89.7 - 308(-0.0205) = 96.0 \text{ kJ} = \Delta G_A^\ddagger(\alpha A)$$

et pour la réaction II:

$$\Delta H^\ddagger = 106.1 \text{ et } \Delta G^\ddagger = 106.1 - 308(-0.0013) = 106.5 \text{ kJ} = \Delta G_B^\ddagger(\beta C).$$

D'autre part, dans la réaction I, le "collapse ratio" largement supérieur à l'unité ($\kappa_1' \gg \kappa_2$) entraîne une énergie d'activation plus grande pour le passage de l'intermédiaire α à A que pour le passage de α à B soit $\Delta G_A^\ddagger(\alpha A) > \Delta G_\alpha^\ddagger(\alpha B)$.

Au contraire, dans la réaction II, le "collapse ratio" est inférieur à l'unité ($\kappa_4 \gg \kappa_3'$) et ceci entraîne à partir de l'intermédiaire β une énergie d'activation $\Delta G_B^\ddagger(\beta B) < \Delta G_\beta^\ddagger(\beta C)$.

Par ailleurs, il a été démontré que les vitesses de formation des intermédiaires carbanioniques α et β à partir, de, respectivement, A et B étaient du même ordre de grandeur. Ceci a pour conséquences que les énergies d'activation respectives $\Delta G_A^\ddagger(\alpha A)$ et $\Delta G_B^\ddagger(\beta B)$ sont du même ordre de grandeur. Par contre, à partir de B, les vitesses comparées de deutériation ont montré que β se forme beaucoup plus rapidement que α ,

$$\text{soit } \Delta G_B^\ddagger(\alpha B) > \Delta G_B^\ddagger(\beta B). \quad (7)$$

Afin de placer sur la Fig. 1 les valeurs de ΔG^\ddagger correspondant aux ordonnées de α et β , il faut rappeler que

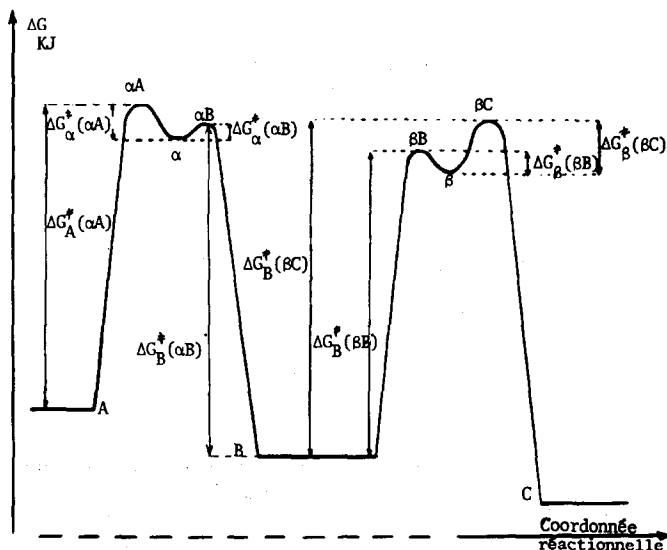


Fig. 1. Les indices (αA), (αB), (βB)... se réfèrent aux états de transition correspondants.

les vitesses de reprotonation de ces intermédiaires carbanioniques sont des phénomènes rapides par rapport aux vitesses de leur formation. En conséquence, il est raisonnable de penser que les énergies d'activation pour la formation de B à partir de ces deux intermédiaires, c'est-à-dire $\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}(\alpha B)$ pour α et $\Delta G_{\beta}^{\ddagger}(\beta B)$ pour β doivent correspondre à des valeurs faibles et probablement négligeables par rapport aux valeurs respectives $\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}(\alpha B)$ et $\Delta G_{\beta}^{\ddagger}(\beta B)$.

La relation (7) entraîne donc $\Delta G^{\ddagger}(\alpha) > \Delta G^{\ddagger}(\beta)$. Ce résultat est intéressant à souligner, car il montre que l'intermédiaire β est plus stable que l'intermédiaire α .

CONCLUSION

L'ensemble de cette étude a permis:

De mettre en évidence la facilité d'isomérisation propargyl-allénylique des composés comportant un hétéroatome des colonnes Vb et VIb. Cette facilité est remarquable en particulier pour le soufre et le sélénium.

D'évaluer les différentes constantes de vitesse en fonction des différents paramètres, notamment de la nature de l'hétéroatome M et du substituant R.

De démontrer que ce type d'isomérisation prototropique passe par un intermédiaire carbanionique (α et β) reprotoné par une molécule de solvant (absence de transfert intramoléculaire du proton).

D'évaluer le rapport des vitesses de reprotonation (ou "collapse ratio" de ces intermédiaires carbanioniques α et β), cette reprotonation conduit pour les deux intermédiaires au même isomère allénique B.

De tracer le profil énergétique de la transformation dans le cas où $M = S$ et de montrer que la stabilité thermodynamique est en faveur de la forme β .

PARTIE EXPERIMENTALE

(1) *Préparation des composés* $M-CH_2-C\equiv CH(A)$, $M-CH=C-CH_2(B)$, $M-C\equiv C-CH_3(C)$.

Préparation des composés A. Ces composés ont été préparés à partir des olates RMNa (Li) correspondants selon des méthodes décrites précédemment $M=O$, S et Se ; $M=NR$.¹⁴ Les thiols sont commerciaux à l'exception de $pN\equiv C-C_6H_4SH$ (E_b°/mm : 105/1) préparé comme $mCH_3C_6H_4SH$.¹⁵ Composés A non décrits: $pCH_3OC_6H_4SCH_2C\equiv CH$ (F° : 51, hexane) $pClC_6H_4S-CH_2C\equiv CH$ (E_b°/mm : 95/0.5), $pN\equiv C-C_6H_4SCH_2C\equiv CH$. (F° : 96, éthanol).

Préparation des composés B. Ces composés sont préparés à partir des composés A.⁴ Composés B non décrits: $pCH_3OC_6H_4SCH=C-CH_2$ (E_b°/mm : 104-106/0.5); $pClC_6H_4SCH=C-CH_2$ (E_b°/mm : 91/0.1) $pN\equiv C-C_6H_4SCH=C-CH_2$ (stable à froid en solution, sinon décomposition rapide).

Préparation des composés C. Ces composés avec $M=O$, S et Se sont préparés à partir de A.⁴ Pour $M = Se$ la séparation de B et C a été modifiée: B et C sont distillés lentement à la colonne à bande tournante (appareil Nester-Faust colonne de 1^m, pression: 20 mm) le produit B se décompose dans le ballon de distillation et seul distille pur le composé C. Pour $M=NRR=CH_3$ ¹⁶ le mélange des isomères B et C obtenu à partir de A dans les conditions d'isomérisation⁷ est abandonné 3 jours à température ambiante après avoir neutralisé exactement le tertioamylate par une solution d'acide chlorhydrique sec dans l'éther anhydre. L'isomère B se dimérise ce qui permet d'isoler C par distillation. Composés C non décrits: $CH_3OC_6H_4SC\equiv CCH_3$ (E_b°/mm : 105-107/0.5); $pClC_6H_4SC\equiv CCH_3$ (E_b°/mm : 105/1). $C_6H_5-Se-C\equiv C-CH_3$ (E_b°/mm : 125°/20).

(2) Mesures cinétiques

Le mode opératoire général des mesures cinétiques à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse a déjà été décrit.³

Les différents étalons internes utilisés et les valeurs du coefficient a de la courbe d'étalonnage sont rassemblés dans le Tableau 2.

La nature des colonnes utilisées pour la séparation de A, B et C a été publiée.⁴

Mesures cinétiques utilisant la R.M.N. (Varian A 60)

Les mesures sont effectuées à la température de la sonde: 35°. *Etude du (²H-3) phénylthio-1 propyne-2' A₁* ($C_6H_5SCH_2C\equiv CD$). Le composé A₁ est préparé par échange de l'hydrogène acétylénique vrai du composé A correspondant (triéthylamine, diméthylformamide, D₂O à la température ambiante, la réaction est renouvelée 3 fois, pureté isotopique 98%).

Dans un tube R.M.N. sont introduits 0.148 g (0.001 mole) de A₁ puis 0.4 cm³ de MeOD. Parallèlement 0.1 cm³ de MeONa N et 0.5 cm³ de MeOD sont placés dans un flacon. Les deux échantillons sont alors portés à la température de 35° pendant 10 min puis le contenu du flacon versé dans le tube R.M.N. au temps t.

Etude du phénylthiopropadiène B (R=C₆H₅, M=S)

Même mode opératoire que précédemment.

Etude de la N-diméthyl et N-diphénylpropargylamine (R=CH₃ et C₆H₅, M=N).

Le mode opératoire a été publié.⁵

Tableau 2.

Isomères	Étalon interne	a ^x	a ^{10x}
C ₆ H ₅ S-CH ₂ -C≡CH	tétraline	1	
p N≡C-C ₆ H ₄ S-CH ₂ C≡CH	tétraline		1,20
p Cl-C ₆ H ₄ S-CH ₂ C≡CH	tétraline		1,16
C ₆ H ₅ S-C≡C-CH ₃	tétraline	1	
C ₂ H ₅ -S-CH ₂ C≡CH	éthylbenzène	1,04	
C ₂ H ₅ -S-C≡C-CH ₃	éthylbenzène	1,04	
C ₆ H ₅ Se-CH ₂ C≡CH	tétraline	1,29	1,41
C ₆ H ₅ SeC≡C-CH ₃	tétraline	1,29	1,41
C ₆ H ₅ O-CH ₂ C≡CH	tétraline		1
C ₆ H ₅ OC≡CCH ₃	tétraline		1

*Appareil Prolabo (colonne de \varnothing 8 mm, longueur 4 m 50).

**Appareil aerograph 202 (colonne 0.25", longueur 15').

a: Pente de la courbe d'étalonnage $y = (\text{pois isomère}/\text{pois étalon}) x = (\text{surface isomère}/\text{surface étalon}) y = ax$.

La variation de la concentration des différents isomères est suivie en intégrant les pics correspondants.

Les principaux paramètres RMN des produits A C₆H₅-M-CH₂-C≡CH sont: M = O, CH₂ ($\delta = 4.60$ ppm, doublet, J = 2.4 Hz), ≡CH ($\delta = 2.35$, triplet); M = S, CH₂ ($\delta = 3.50$ ppm, doublet, J = 2.65 Hz), ≡CH ($\delta = 2.1$, triplet); M = Se, CH₂ ($\delta = 3.40$ ppm, doublet, J = 2.7 Hz), ≡CH ($\delta = 2.1$, triplet); M = N, CH₂ ($\delta = 4.35$ ppm, doublet, J = 2.5 Hz), ≡CH ($\delta = 2.7$, triplet).

Les valeurs des paramètres RMN des composés B-M-CH=C=CH₂ ont été publiés pour M = O, S Se¹⁷ et M = NR avec R = CH₃.⁵

Les valeurs pour M = NR, R = C₆H₅ sont les suivantes: =C=CH₂ ($\delta = 5.1$ ppm, doublet) et N-CH=C = ($\delta = 6.8$ ppm, triplet, J = 6 Hz).

Les valeurs des paramètres RMN des composés C C₆H₅-M-C≡CH₃ sont les suivantes: M = O, CH₃ ($\delta = 1.72$ ppm), M = S: CH₃ ($\delta = 1.86$ ppm); M = Se: CH₃ ($\delta = 1.88$ ppm), M = C₆H₅: CH₃ ($\delta = 1.90$ ppm).

(Appareil Varian A 60, TMS étalon interne, en solution dans DCCl₃).

BIBLIOGRAPHIE

¹L. Brandsma, H. J. T. Bos et J. F. Arens dans *Chemistry of Acetylene* de H. G. Viehe édité par M. Dekker, p. 751. New York (1969).

²R. J. Bushby, *Quat. Rev.* 585 (1970).

³G. Pourcelot et C. Georgoulis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 866 (1964).

⁴G. Pourcelot et P. Cadiot, *Ibid.* 3016 et 3024 (1966).

⁵J. L. Dumont, G. Pourcelot et C. Georgoulis, *Ibid.* 1101 (1971).

⁶G. Pourcelot et C. Georgoulis, *J. Chim. Phys.* 1393 (1974).

⁷G. Pourcelot et J. M. Cense, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1578 (1976).

⁸J. B. Filippi, C. Georgoulis et G. Ville, *J. Chim. Phys.* 442 (1970).

⁹D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanions Chemistry*, p. 190. Academic Press, New York (1975).

¹⁰R. J. Bushby et G. M. Whitman, *J. Chem. Soc. B* 67 (1969).

¹¹A. Thibblin, S. Bengtsson et P. Ahlberg, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1569 (1977); A. Thibblin et P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7926 (1977).

¹²D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, p. 23. Academic Press, New York (1975).

¹³D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, p. 204. Academic Press, New York (1975).

¹⁴J. L. Dumont, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1197 (1976).

¹⁵*Org. Syntheses Coll. Vol. III*, 809.

¹⁶J. L. Dumont, Travaux non publiés.

¹⁷M. P. Simonin et G. Pourcelot, *C.R. Acad. Sci. Paris* 1729 (1966).