

RESULTATS

I - Dérivés octyliques secondaires1) X = Cl, Br, OTsa) Effet de solvant sur la vitesse

Avec le tosylate, la réaction a lieu dans tous les solvants utilisés et la vitesse augmente dans l'ordre des nombres donneurs des solvants (tableau I).

toluène (0,1) < cyclohexane (*) < dioxanne (14,8) < triglyme (> 20).

Cependant, la réaction du tosylate se bloque après un certain degré d'avancement de la réaction, variable suivant le solvant, ce qui n'a pas été observé avec les halogénures.

Avec le bromure, les rendements ne sont appréciables qu'au bout de 24 h avec le dioxanne, la réaction est rapide dans le DME et surtout le triglyme (tableau II). Dans ces derniers solvants, la vitesse croît en fonction du groupe partant, dans l'ordre (tableau III) :

b) Régio- et stéréo-sélectivité. compétition S_N2/E2

Une faible quantité d'octanol (< 10 %) se forme avec le tosylate alors que le bromure conduit toujours à 100 % d'octènes (tableaux I et III).

. Rapports octène-1/octène-2 et octène-2 trans/octène-2 cis

Avec le tosylate, les proportions d'octènes-1 et -2 et le rapport trans/cis (2T/2C) varient peu avec le solvant.

Dans le cas du bromure, les variations sont beaucoup plus régulières. Le pourcentage d'octène-2 et le rapport trans/cis augmentent dans l'ordre :

Cyclohexane < dioxanne < DME = triglyme.

En outre, ils sont plus élevés pour le bromure que pour le tosylate, les différences étant plus marquées dans le DME que dans le dioxanne.

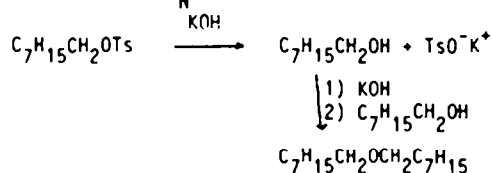
2) X = NR₄⁺Y⁻ (Y = Br ou Cl)

Dans ce cas particulier le seul produit de la réaction est l'octène-1; dans le toluène comme dans le dioxanne, la réaction est un peu plus rapide avec Y = Br que I (tableau III).

II - Dérivés octyliques primaires

Les halogénures primaires réagissent beaucoup plus lentement que les halogénures secondaires : le rendement de la réaction n'est appréciable que dans le DME où il se forme un mélange d'octène-1 et d'octanol.

En revanche, la réaction du tosylate primaire est plus rapide que celle du tosylate secondaire, mais on observe la formation d'éther octylique en quantité importante, conséquence d'une forte contribution de la réaction S_N2.



* La valeur du nombre donneur du cyclohexane n'a pas été déterminée par V. Gutmann ("the donor-acceptor approach to molecular interactions", Plenum Press, 1978). Elle est vraisemblablement inférieure à 1.

DISCUSSION

Les résultats obtenus en milieu hétérogène KOH/solvant organique présentent un certain nombre d'analogies avec ceux déjà connus en solution homogène de tert.butylate de potassium.

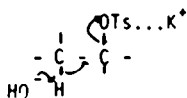
L'ordre des vitesses de réaction en fonction du groupe partant est le même : OTs > Br > Cl.

De plus, les effets de solvant sur la régio- et la stéréosélectivité sont faibles avec le tosylate dans nos conditions, comme avec t.BuOK.

En revanche, dans le cas des halogénures, les solvants qui complexent les cations et dissocient les bases provoquent une augmentation de la proportion d'octène-2 et du dérivé trans par rapport au cis, en milieu hétérogène comme en milieu homogène.

Ces analogies mettent en évidence l'aptitude des solvants donneurs d'électrons à solvater les cations K^+ à la surface du solide, ce qui a pour effet de dissocier la base et d'augmenter la basicité de HO^- .

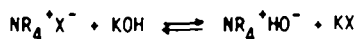
Dans le cas du tosylate, l'effet de solvant est masqué par l'assistance électrophile par K^+ à la rupture de la liaison C-OTs :



Cette assistance se manifeste d'autant plus que K^+ est moins solvato, c'est-à-dire dans les solvants tels que le toluène. Dans les solvants de nombre donneur plus élevé, dioxane, DME, l'augmentation de réactivité de HO^- compense l'affaiblissement de l'assistance électrophile. Avec les halogénures, cette dernière est négligeable, et l'activation de HO^- par complexation de K^+ est le phénomène important.

Le blocage de la réaction après un certain taux de transformation observé uniquement dans le cas du tosylate d'octyle, est dû à la formation du tosylate de potassium qui se dépose vraisemblablement à la surface de la potasse et l'empoisonne. Nous avons vérifié qu'une addition supplémentaire de tosylate de potassium abaisse encore le rendement de la réaction.

L'obtention presque exclusive d'alcène-1 à partir d'un sel d'ammonium quaternaire avait déjà été mise en évidence par SCHLOSSER, lors de la réaction de la potasse dans le tétraglyme sur le bromure de triméthyl méthyl-1 heptylammonium (15). Ce résultat est dû à un échange d'anion.



L'hydroxyde d'ammonium obtenu est connu pour subir la seule dégradation d'HOFFMANN (1, 15).

CONCLUSION

Nos résultats confirment les données antérieures relatives aux possibilités d'emploi de la potasse en milieu hétérogène pour déprotoner des acides faibles (9, 14, 16). Ils montrent également que l'activité de la potasse dépend beaucoup du solvant. Le diméthoxyéthane se révèle comme le mieux adapté, grâce à ses capacités chélatantes des cations.

Les effets de groupes partants sont comparables à ceux qui ont été notés en milieu homogène et conduisent aux mêmes interprétations, notamment en ce qui concerne l'assistance au départ du groupe tosyloxy par son interaction avec K^+ .

Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que la régio- et la stéréosélectivité ne soient pas fondamentalement différentes de celles qui sont observées en milieu homogène.

PARTIE EXPERIMENTALE

A 0,125 mole de dérivé octylique dans 10 cc de solvant sont ajoutés 10 équivalents de potasse finement pulvérisée, préalablement fondue. La solution est chauffée à la température voulue, avec agitation. Après refroidissement, la solution est neutralisée par HCl environ N, puis simplement décantée pour les solvants non miscibles à l'eau, ou extraite à l'éther pour les solvants miscibles. L'analyse des produits est faite par chromatographie en phase gazeuse.

Octènes : Colonne SE30 de 6 mètres à 15 %, température : Four : 70° C ; Injecteur : 90° C,
Pression d'azote : 2 kg. Etalon interne chlorobenzène.

Octanols : Colonne Carbowax de 20 M de 2 m. Température : Four : 100°C; Injecteur : 120°C;
Pression d'azote : 2 kg. Etalon interne Octanol-1.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R.A. BARTSCH, J. ZAVADA, Chem. Rev., (1980), 80, 453 and ref. therein.
- 2) P.S. SKELL, R.M.J. ALLEN, J. Am. Chem. Soc., (1959), 81, 5383.
- 3) R.A. BARTSCH, J. Am. Chem. Soc., (1971), 93, 3683.
- 4) P.S. SKELL, W.H. HALL, J. Am. Chem. Soc., (1963), 85, 2851.
- 5) D.H. FROEMDORF, W. DOWD, W.A. GIFFORD, S. MEYERSON, Chem. Comm., (1968), 449.
- 6) J.I. HAYAMI, N. ONO, A. KAJI, Tetrahedron Lett., (1970), 2727.
- 7) R.A. BARTSCH, G.M. PRUSS, D.M. COOK, R.L. BUSWELL, A.B. BUSHAW, KE.E. WIEGERS, J. Am. Chem. Soc., (1973) 95, 6745.
- 8) R.A. BARTSCH, Acc. Chem. Res., (1975), 8, 239.
- 9) W.L. JOLLY, Inorg. Chem. (1967), 6, 1435, J. Chem. Educ., (1967), 44, 304, Inorg. Synth., (1968) 11, 113.
- 10) I. ELPHIMOFF-FELKIN, B. TCHOUBAR, Compt. Rend. (1954) 238, 1425 ; I. ELPHIMOFF-FELKIN, G. LE NY, B. TCHOUBAR, Bull. Soc. Chim., (1958), 522.
B. TCHOUBAR, ibid (1955), 1363.
- 11) R.A. JOHNSTONE, M.C. ROSE, Tetrahedron (1979), 35, 2169.
- 12) J.R. SOWA, E.J. LAMBY, E.C. CALAMAI, D.A. BENKO, A. GORDINIER, Org. Prepar. Proc. Int., (1975) 7, 137.
- 13) S.A. DIBIASE, B.A. LIPISKO, A. HAAG, R.A. WOLAK, G.W. GOKEL, J. Org. Chem., (1979), 44, 4640.
- 14) G. MOREL, E. MARCHAND, A. FOUCAUD, Synthesis, (1980), 918.
- 15) M. SCHLOSSER, C. TARCHINI, Helv. Chim. Acta, (1977), 60, 3060.
- 16) I. ARTAUD, P. VIOUT, Tetrahedron Letters, 22, 1957, (1981).

TABLEAU 1

EFFET DE SOLVANT SUR LA VITESSE ET LA SELECTIVITE DE LA REACTION
DU TOSYLATE D'OCTYLE, KOH_f : 10 EQUIVALENTS ; t : 80°

Solvant	Temps en minutes	Rdt %	Octènes/octanol	Octène-1 %	<u>2T/2C</u>
Toluène	60	25	95/5	65	2,3
Cyclohexane	60	53	95/5	58	2,3
Dioxanne	60	50	94/6	80	1,5
DME	30	54	92/8	70	2,5
Triglyme	30	60	90/10	68	3,0

TABLEAU II

EFFET DE SOLVANT SUR LA VITESSE ET LA SELECTIVITE DE LA REACTION
DU BROMO-2 OCTANE, KOH_f : 10 EQUIVALENTS ; t : 80°

Solvant	Temps en heures	Rdt %	Octène-1 %	$\frac{2T}{2C}$
Toluène	24	5	-	-
Cyclohexane	24	12	76	1,3
Dioxanne	24	35	64	2,3
DME	3	92	33	4,7
Triglyme	0,5	80	35	4,5

TABLEAU III

EFFET DE GROUPE PARTANT SUR LA VITESSE ET LA SELECTIVITE
DE LA REACTION D'ELIMINATION, t : 80°

A : dans le toluène

B : dans le dioxanne

C : dans le diméthoxy-1,2 éthane (DME)

X	Temps en heures	Rdt %	Octène/Octanol	1 %	$\frac{2T}{2C}$	
A	OTs	0,5	25	99/1	65	2,3
		4	85	99/1	65	2,6
	Br	24	5	-		
	Cl	24	5	-		
	$(CH_3)_3N^+I^-$	20	59	-	100	
	$(CH_3)_3N^+Br^-$	20	83	-	100	
B	OTs	0,5	35	95/5	80	1,5
		1	50	94/6	80	1,5
	Br	5	13	100/0	61	2,5
		24	35	100/0	64	2,4
	Cl	20	27	100/0	67	3,8
	$(CH_3)_3N^+I^-$	20	56	100/0	100	-
	$(CH_3)_3N^+Br^-$	20	67	100/0	100	-
C	OTs	0,5	54	92/8	70	2,5
		3	83	92/8	70	2,5
	Br	0,5	30	100/0	33	4,7
		3	92	100/0	33	4,6
	Cl	1,5	30	100/0	53	4,8
		6,5	96	100/0	53	4,4

TABLEAU IV

EFFET DE GROUPE PARTANT SUR LA VITESSE ET LA SELECTIVITE DE LA REACTION
D'ELIMINATION DES DERIVES OCTYLIQUES PRIMAIRES, t : 80°

A : Toluène

B : DME

X	Temps en heures	Rdt	Produits	
A	Br	24	5 %	
	Cl	24	5 %	
	OTs	4	100 %	25 % octène-1 + 37 % éther dioctylique
B	Br	4	66 %	87 % octène-1 + 13 % octanol
	Cl	4	31 %	77 % octène-1 + 23 % octanol
	OTs	1	100 %	8 % octène-1 + 18 % octanol + 37 % éther dioctylique