



S0040-4039(96)00038-X

Influence de la Pression dans les Réactions entre les Cycloalcènes et le Propynoate de Méthyle Catalysées par AlCl_3 . Etude Mécanistique.

Gérard Jenner^{a)}, Mihail Papadopoulos^{b)}

^{a)} Laboratoire de Piézochimie organique, Synthèse et Stéréoréactivité (associé au CNRS), Institut de Chimie,
Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal 67000 - Strasbourg (France)

^{b)} Biometric SA, 3 Bakou Street, 11524 Athens (Greece)

Key Words : Ene reactions, [2+2] cycloaddition, Lewis acid,
volume of activation, high pressure, mechanism.

Abstract : The AlCl_3 catalyzed addition of methyl propynoate to cyclopentene and cyclohexene is examined by high pressure kinetics. The reaction affords either a [2+2] cycloadduct (with cyclopentene) with an activation volume ΔV^\ddagger of $-20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ or in the case of cyclohexene, an ene adduct together with the [2+2] product. The chemoselectivity of the cyclohexene reaction is not affected by pressure indicating an equal ΔV^\ddagger - value for the ene and [2+2] reactions. These results suggest a dipolar acyclic transition state with a common intermediate for the catalyzed ene and [2+2] addition reactions.

Deux travaux dus à Snider¹ et à Hoffmann² relatent l'intérêt de l'utilisation d'acides de Lewis dans les réactions entre les alcènes et le propynoate de méthyle. Les produits de réaction sont soit des cycloadduits [2+2], soit des adduits éniques, soit les deux à la fois¹ selon le mode et le degré de substitution de l'alcène. En particulier, les alcènes disubstitués en 1,2 conduisent préférentiellement à une cycloaddition [2+2] stéréospécifique. Du point de vue mécanistique, on peut concevoir deux types de processus : un mécanisme dipolaire en deux étapes avec formation d'un intermédiaire commun dont la nature reste à définir évoluant soit vers le produit énique, soit vers le cyclobutène ou deux réactions concertées concurrentielles avec des états de transition distincts (par exemple, ceux décrits par Snider³)

Nos travaux relatifs à la réaction énique⁴⁻⁷ ont porté sur l'évaluation du degré de concertation à l'aide du volume d'activation de différents types de transfert d'un atome d'hydrogène selon un processus énique. Il nous a paru intéressant de poursuivre ce genre d'étude dans le cas de réactions catalysées par un acide de Lewis.

Nous examinons dans ce travail l'influence de la pression dans les réactions catalysées par AlCl_3 du propynoate de méthyle avec le cyclopentène et le cyclohexène. Dans ces conditions, le cyclopentène donne un produit unique provenant d'une cycloaddition [2+2], alors que le cyclohexène conduit en sus du cyclobutène à un produit résultant d'une réaction énique, conformément aux résultats de Snider¹. Le tableau 1 présente les résultats⁸.

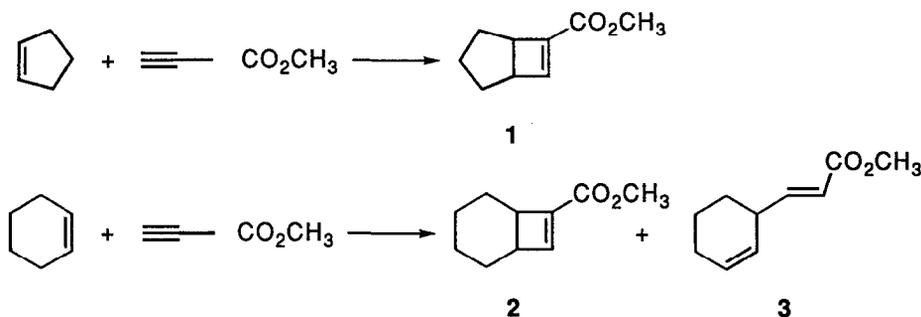


Tableau 1. Effet de la pression sur le rendement R et la sélectivité Σ ^{a)}

Cycloalcène	1 bar		3000 bars		9000 bars	
	R %	Σ %	R %	Σ %	R %	Σ %
Cyclopentène	12	100 (1)	-	-	52	100 (1)
Cyclohexène	12	71 (2)	42	72 (2)	93	70 (2)
		29 (3)		28 (3)		30 (3)

^{a)} Voir réf. 7. Alcène (2,35 mmoles), propynoate de méthyle (1,56 mmoles), AlCl₃ (0,75 mmole), toluène (2,4 cm³), t (25° C), durée de maintien sous pression (7 jours à 1 bar, 3 h à 9000 bars).

Les résultats du tableau 1 amènent les observations suivantes :

- * La pression exerce une influence bénéfique sur le rendement en adduits
- * La chimiosélectivité n'est pas modifiée par la pression qui dans le cas des réactions concurrentielles impliquant le cyclohexène, favorise la réaction énique et la cycloaddition [2+2] d'une façon égale.

Il s'ensuit que les deux réactions sont caractérisées par un même volume d'activation ΔV^\ddagger . Nous avons déterminé ΔV^\ddagger pour la cycloaddition [2+2] du cyclopentène avec le propynoate de méthyle. L'étude cinétique de la réaction [2+2] se heurte à une difficulté en ce sens que la réaction n'est pas strictement d'ordre 2. Les courbes cinétiques à toute pression montrent une allure parabolique. Nous avons tourné la difficulté en déterminant la vitesse de réaction dans la zone initiale où elle est maximum et extrait une constante de vitesse apparente de pseudo-ordre 2 (k_{app}) (tableau 2). A partir de ces résultats, on déduit :

$$\Delta V_{app}^\ddagger = -20,5 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tableau 2. Cinétique de la cycloaddition [2+2] entre le cyclopentène et le propynoate de méthyle à 25° C dans le benzène⁸

Pression (bars)	$10^6 k_{app}$ (1.mol ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,75
260	0,95
440	1,12
980	1,66
1430	2,00
1930	2,98
2420	4,17

La variation de volume de la réaction non catalysée a été déterminée à 25° C ($\Delta V = -28 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)⁹. Le rapport $(\Delta V^\ddagger/\Delta V)_{app}$ est ainsi égal à $0,73 \pm 0,03$. Il apparaît que ce rapport est suffisamment éloigné de l'unité pour que le caractère concerté du processus catalysé [2+2] puisse être écarté¹⁰ ce qui n'était pas nécessairement prévisible. Ainsi Snider et al. privilégient une cycloaddition concertée dans les réactions catalysées par EtAlCl₂ entre les alcènes et le chloropropynoate de méthyle³. Cependant, dans une étude ultérieure impliquant des effets isotopiques secondaires, la concertation a été remise en cause¹¹. Le volume d'activation peut être mis en parallèle avec ceux déterminés¹² pour la formation des divinylcyclobutanes ($-22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) dans la dimérisation du chloroprène¹³ et des adduits [2+2] de la dimérisation du cyclohexadiène-1,3 (-18 à $-22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁴, la différence $\Delta\Delta V^\ddagger$ pour les réactions produisant les deux types d'adduit [2+2] et [4+2] avoisinant $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans ces dimérisations, les adduits [2+2] proviennent, à l'évidence, d'un état de transition acyclique à caractère diradicalaire.

Dans le cas présent, nous avons vraisemblablement affaire à un intermédiaire de type zwitterionique en raison de la nature polaire de la réaction. Dans cette hypothèse, il pourrait y avoir électrostriction qui affecterait nécessairement ΔV^\ddagger . Pour la détermination de ce terme additionnel, il eût été utile d'effectuer une étude de solvant ; malheureusement le choix est très limité, en raison des interactions du solvant avec les complexes formés par AlCl₃. Cependant, la réaction étant effectuée dans le benzène, solvant peu polaire, si elle devait être sujette à une électrostriction importante, la contraction de volume résultant de cette électrostriction serait déjà comprise dans la valeur trouvée ($-20,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)¹². En réalité, l'électrostriction devrait être mineure, la complexation propynoate-AlCl₃ est instantanée dans le benzène, la réaction se faisant ensuite entre ce complexe et l'alcène¹¹. C'est pourquoi on peut considérer que, quel que soit le cas de figure, $(\Delta V^\ddagger/\Delta V)_{app} \leq 0,73$. Sur cette base, nous postulons un mécanisme séquentiel pour la cycloaddition catalysée [2+2].

Ce mécanisme vaudrait également pour la réaction correspondante du cyclohexène, à la fois pour l'addition éniue et la cycloaddition [2+2]. En particulier, une valeur absolue pour ΔV^\ddagger de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est nettement moins élevée que celles obtenues dans les réactions éniues thermiques entre les alcènes et le mésoxalate de méthyle (transfert C-H-O)⁴ et surtout dans celle relative au transfert C-H-C⁶. Dans les réactions éniues thermiques, le rapport $(\Delta V_{ène}^\ddagger/\Delta V)_{app}$ est proche de l'unité et donc conforme à un processus concerté (état de transition structurellement proche du produit)¹². Il apparaît ainsi que le caractère concerté de la réaction éniue

est nettement affaibli, lorsqu'on passe de la réaction thermique à la réaction catalysée par AlCl_3 . Ce point est d'un certain intérêt car il a été affirmé que la présence d'un catalyseur ne modifiait pas la concertation du processus¹⁵ avec la différence cependant que dans l'état de transition d'une réaction catalysée, la rupture de la liaison C-H serait à peine entamée, alors que dans la réaction thermique, la rupture C-H et la formation de la liaison C-C se feraient simultanément. Une étude de Kwart¹⁶ propose au contraire que dans la réaction catalysée par un acide de Lewis, l'étape déterminante est la formation d'un complexe à trois membres conduisant soit à l'adduit énique, soit à un cycloadduit [2+2]. Selon le résultat présenté ici, la valeur du volume d'activation suggère qu'il y a un seul et même mécanisme pour la formation de l'adduit énique et de l'adduit cyclique, soit un processus en deux étapes avec formation rapide d'un complexe propynoate- AlCl_3 suivie de l'addition du cycloalcène (étape déterminante) caractérisée par un état de transition acyclique dipolaire avec formation d'un intermédiaire commun conduisant aux deux types de produits. Toutefois, cette hypothèse devra être étayée par des arguments supplémentaires. L'étude est en cours.

Références et Notes :

1. Snider, B.B.; Rodini, D.J.; Conn, R.S.; Sealfon, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5283-5293.
2. Fienemann, H.; Hoffmann, H.M. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2802-2804.
3. Snider, B.B.; Roush, D.M.; Rodini, D.J.; Gonzalez, D.; Spindell, D. *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 2773-2785.
4. Jenner, G.; Papadopoulos, M. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 4201-4204.
5. Ben Salem, R.; Jenner, G. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 1575-1576.
6. Jenner, G.; Ben Salem, R.; El'yanov, B.S.; Gonikberg, E.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1989**, 1671-1675.
7. Jenner, G.; Ben Salem, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1990**, 1961-1964.
8. AlCl_3 , préalablement sublimé et pesé, est agité vigoureusement dans une solution de propynoate de méthyle dans le toluène ou le benzène sec. Puis on ajoute le cycloalcène pesé. La réaction s'effectue dans des tubes en téflon adaptés aux hautes pressions. Après réaction, le mélange est versé dans une solution aqueuse de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Après neutralisation par une solution de HCl à 10 %, on extrait la phase organique avec trois fois 10 ml d'éther et on sèche sur MgSO_4 . Pour les essais cinétiques, on utilise la chromatographie en phase gazeuse en présence de mésitylène comme étalon interne.
9. Le calcul ne tient pas compte de la présence de l'acide de Lewis qui, du fait qu'il forme un complexe avec l'énoophile et le produit, est susceptible d'influer sur ΔV . Toutefois, cette correction devrait être minime en raison d'une compensation volumique dans l'expression $\Delta V = V_{\text{adduit}} - (V_{\text{alcène}} + V_{\text{propynoate}})$. Les volumes molaires partiels ont été déterminés dans le benzène à l'aide d'un densimètre vibrationnel : cyclopentène ($89,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), propynoate de méthyle ($86,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), cis-bicyclo[3.2.0] heptèn-6 carboxylate de méthyle ($148 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
10. Pour la compréhension de cette affirmation, on peut consulter ; Kelm, H.; Palmer, D.A. *High Pressure Chemistry* (H. Kelm Ed.), Reidel Publ., Dordrecht (1978) p.281-309. L'électrostriction est d'autant plus marquée que la polarité du solvant est plus faible (interactions soluté-solvant à longue distance).
11. Snider, B.B.; Ron, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8160-8164
12. Le critère volumique a été exposé dans : Jenner, G. *Bull. Soc. Chim France*, **1984**, 275-284.
13. Stewart, C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 635-637.
14. Klärner, F.G.; Dogan, B.M.; Ermer, O.; Doering, W.E.; Cohen, M.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 108-110.
15. Stephanson L.M.; Orfanopoulos, M. *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2200-2201.
16. Kwart H.; Brechbiehl, M. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 5409-5411.

(Received in France 11 October 1995; accepted 4 January 1996)