

75. Mécanisme de solvolysse des *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle

II. Etude des étapes ultérieures à l'ionisation lors de la solvolysse des *cis*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle

par G. Ronco, R. Guyon et P. Villa*

Laboratoire de Chimie Organique, UER de Pharmacie, Amiens

Laboratoire de Chimie Organique et Cinétique, UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées,
33, rue Saint-Leu, F-80039 Amiens

(23. XII. 87)

Solvolysis Mechanism of *cis*- and *trans*-2-Arylcyclopentyl *p*-Toluenesulfonates. Subsequent Step in *cis*-2-Arylcyclopentyl *p*-Toluenesulfonate Solvolysis

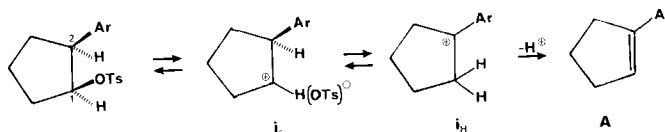
The solvolysis of a series of 1-deuteriated, 2-deuteriated, and undeuteriated *cis*-2-arylcyclopentyl *p*-toluenesulfonates in HCOOH, AcOH, and EtOH has been studied. We have shown that the classical secondary carbocation arising from substrate ionisation undergoes two concurrent processes, namely k_c (direct products formation) and k_{ip} (hydrogenium bridged ion formation as tertiary carbocation or products precursor). The intrinsic properties of solvent and the aryl substituent electronic effects only affect the total solvolysis rate and the respective contributions of k_c and k_{ip} processes. Comparing the observed and calculated kinetic isotope effects of D–C(2) allows one to conclude that no step can be called 'rate-determining step' but that the steps following ionisation have a preponderent effect on the total solvolysis rate.

1. Introduction. – Nous avons montré précédemment [1] que la première étape de la solvolysse des *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle (= *cis*- et *trans*-tosylates) est la formation, sans assistance ni du solvant ni du groupement aryle, d'une paire d'ions classique i_c qui se dissocie en paire d'ions séparés par le solvant i'_c .

Les études que nous avons précédemment menées sur le système *cis* [2–4], ainsi que celles de Kim et Brown [5] [6], ont montré qu'à partir du carbocation classique issu de l'ionisation ne se déroulent que deux processus concurrents. Le premier, minoritaire, conduit par attaque du solvant au produit d'inversion de configuration. Le second, qui implique la migration de l'atome d'H vicinal du groupement partant, mène essentiellement à l'aryl-1-cyclopentène.

Cependant deux conceptions s'opposent quant au mode de formation de l'aryl-1-cyclopentène A, produit le plus abondant de la réaction. Selon Brown [6] il y a formation préalable d'un carbocation tertiaire i_H car les spectres de ^1H -NMR révèlent une même distribution de l'atome de D que cet hydrocarbure conjugué provienne du tosylate 1- ou 2-deutérié. Cet auteur pense que le précurseur direct de i_H est le carbocation i_c issu de l'ionisation (schéma 1), car la formation de i_H à partir de l'espèce covalente impliquerait un effet du D–C(1), caractéristique d'un processus assisté, beaucoup plus faible que celui observé [7] [8]. Brown rejette également la formation d'un ion ponté hydrogénium i_p

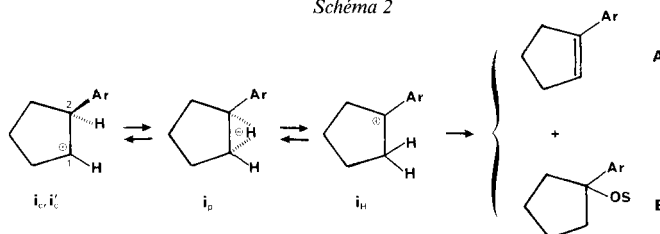
Schéma 1



estimant qu'un tel intermédiaire conduirait à une distribution différente du D dans l'hydrocarbure conjugué selon que le tosylate est deutérié en C(1) ou C(2). Ce mécanisme expliquerait à la fois les effets isotopiques cinétiques élevés ($k_H/k_{D(1)} = 1,19$) ainsi que la valeur importante ($k_H/k_{D(2)} = 2,07$) de l'effet isotopique du D-C(2) trouvé lors de l'acétylolyse du *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle qui traduit un fort relâchement de la liaison H-C(2) dans l'étape cinétiquement déterminante.

Nos précédentes études avec Ar = Ph [2] [3] ont permis de confirmer l'existence du carbocation tertiaire i_H par la mise en évidence du produit de substitution tertiaire E dans les trois solvants étudiés; mais les résultats obtenus, en particulier dans l'EtOH, montrent qu'un intermédiaire ponté hydrogénium i_p se forme à partir des carbocations classiques i_c et i'_c (sous forme respectivement de paire d'ions de contact ou séparés par le solvant) dans une étape lente par migration partielle de l'atome de H vicinal du groupement partant (schéma 2).

Schéma 2



Les travaux antérieurs sur le système *cis*-aryl-2-cyclopentyle n'examinent que l'influence du groupement aryle sur la vitesse de solvolysé [5] [6] et l'influence, pour le seul substrat portant le groupement phényle, du solvant sur la vitesse et les pourcentages de produits formés [2] [3]. Nous avons étendu l'étude en faisant varier à la fois la nature du solvant (AcOH, HCOOH et EtOH) et la nature du groupement aryle (Ar = C₆H₅, *p*-CH₃OC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄) afin d'évaluer, dans une large gamme de situations, la contribution des deux processus qui se déroulent à partir du carbocation secondaire issu de l'ionisation. Nous examinerons tout particulièrement les cas limites que constituent la formolyse du *cis*-tosylate de (*p*-anisyl)-2-cyclopentyle (solvant très ionisant, Ar fortement électrodonneur) et l'éthanolyse du *cis*-tosylate de (*p*-nitrophényl)-2-cyclopentyle (solvant très nucléophile, Ar fortement électroattracteur).

Afin de mettre en évidence et d'évaluer les contributions des différents processus qui se déroulent après l'étape d'ionisation, nous avons déterminé: a) Les constantes de vitesse totale de solvolysé (k_t) par titrimétrie pour les tosylates non-deutériés à la fois en l'absence d'additif ionique et en présence d'un excès de sel basique (pour révéler une éventuelle contribution S_N2 [9]), ainsi que pour les tosylates 2-deutériés seulement en présence d'un excès de 25% en sel basique. b) Le pourcentage des produits de solvolysé

par CPG et gravimétrie, en cours et en fin de réaction, pour les substrats non-deutériés à la fois en l'absence de sel et en présence d'un excès de sel basique par rapport au substrat de départ [3] [4], ainsi que pour les substrats 1- ou 2-deutériés (recherche de l'effet isotopique sur les proportions de produits) en l'absence d'additif ionique et en présence d'un excès de 25% en sel basique; c) La répartition du D par spectrométrie $^1\text{H-NMR}$ dans l'ensemble des produits issus des tosylates deutériés (mise en évidence et évaluation d'éventuels réarrangements).

Nous examinerons successivement les résultats obtenus dans l'AcOH, l'HCOOH et l'EtOH.

2. Résultats et discussion. – 2.1. *Etude des produits formés lors de l'acétolyse des cis-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle.* Les proportions des produits obtenus lors des acétolyses, pour les différents substrats *cis*, sont rassemblés dans le *tab. 1*. En fin de réaction, en présence d'un excès de 25% en AcONa par rapport à la concentration initiale en tosylate, l'aryl-1-cyclopentène A est le composé le plus abondant. Toutefois, le pourcentage de cet hydrocarbure conjugué diminue lorsque le caractère électrodonneur du groupement aryle augmente, passant pour les tosylates non-deutériés de 96% pour $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ à

Tab.1. Pourcentages de produits formés à 65° au cours de l'acétolyse de *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle 1-deutéié, 2-deutéié et non-deutéié dans les conditions standard $(\text{ROT})_0 = 10^{-2}\text{ M}$; $(\text{AcONa})_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}\text{ M}$. S = Ac.

Substrat		% de réaction						
			A + A' + A'' a)	B + B' a)	C + C' a)	D + D' a)	E	A + A' + A'' + E a)
C_6H_5	non-deutéié	6 ^{b)}	78	4	traces	3	15	93
		35 ^{b)}	89	4	traces	3	4	93
		99 ^{b)}	93	4	traces	3	0	93
	(1-D)	99	95	3	traces	2	0	95
		99	94	4	traces	2	0	94
		99	87	4	traces	9	0	87
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	non-deutéié	10	95	3	–	2	–	95
		20	96	2,5	–	1,5	–	96
		99	96	2	–	2	–	96
	(1-D)	99	96,5	2	–	1,5	–	96,5
		99	91	5	–	4	–	91
		99	91	5	–	4	–	91
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	non-deutéié	10	90	9	–	1	traces	90
		20	90	7,5	–	2,5	traces	90
		99	90	6,5	–	3,5	traces	90
	(1-D)	99	90	6,5	–	3,5	traces	90
		99	88	7,5	–	4,5	traces	88
		99	88	7,5	–	4,5	traces	88
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	non-deutéié	10	79	13	traces	8	–	79
		20	79	13	traces	8	–	79
		99	79,5	12	traces	8,5	–	79,5

^{a)} Les structures A, B, C et D représentent les isomères non-deutériés dans le cas des produits obtenus à partir des tosylates non-deutériés. Dans le cas des produits deutériés, les structures A, A', A'', etc. sont représentées par les formules données dans le *tab. 2*.

^{b)} Conditions de la référence [2], $(\text{ROT})_0 = 4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; $(\text{AcONa})_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

79,5% pour $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, au profit de l'aryl-3-cyclopentène **B** (resp. 2 et 12%) et du *trans*-acétate d'aryl-2-cyclopentyle **D** resp. 2 et 8,5%).

En tout début de réaction (6% d'avancement), nous trouvons pour le *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle (*tab. 1*) un pourcentage important (15%) d'un produit identifié comme étant l'acétate de phényl-1-cyclopentyle ($\text{E Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{S} = \text{Ac}$) [2] [3]. Ce composé est instable dans les conditions de l'acétolyse puisque sa proportion s'abaisse à 4% dès le premier tiers de la réaction et qu'il est absent en fin de solvolysse. Cet acétate tertiaire se dégrade en donnant exclusivement de l'hydrocarbure conjugué (*partie expér.*) et l'on peut constater que la somme hydrocarbure conjugué + acétate tertiaire est constante ($\Sigma \text{A} + \text{E} \approx 93\%$) tout au long de la réaction. Ce produit de substitution tertiaire a également été mis en évidence en début de réaction pour le substrat portant le groupement $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ [4]. Les analogues portant les groupements $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ et $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ n'ont pas été observés au cours de l'acétolyse, ni leur synthèse réussie à partir des alcools correspondants.

Dans aucun des systèmes étudiés nous n'avons trouvé le produit de rétention (le *cis*-acétate d'aryl-2-cyclopentyle **C**) en quantité significative, ce qui implique que l'ionisation du substrat ne conduit pas à des ions libres (espèce $\text{R}^+ + \text{X}^-$ du schéma de *Winstein* [1]).

Nous avons observé par ailleurs [2–4] que les pourcentages des produits formés en fin d'acétolyse sont pratiquement inchangés que la réaction se déroule en l'absence de sel ou en présence de quantités croissantes d'AcONa. Les ions conjugués n'interviennent donc pas sur le mécanisme de l'acétolyse puisque leur adjonction n'entraîne pas d'augmentation importante de la vitesse [1] ni de variation dans la composition et la répartition des produits formés.

Il convient de signaler, qu'en tout début des solvolyses, réalisées en l'absence de sel ou en présence de LiClO_4 [4], les proportions d'acétate d'aryl-1-cyclopentyle sont beaucoup plus faibles que lorsque l'on opère avec un excès d'AcONa. Ce phénomène est à attribuer à la présence de TsOH libre dans le milieu qui augmente la vitesse de dégradation de ces acétates tertiaires [3] [4].

Le remplacement d'H–C(1) par D–C(1) ne modifie pas les proportions de produits formés (*tab. 1*). Il n'en est pas de même en ce qui concerne les tosylates 2-deutériés où l'on peut remarquer une baisse sensible du pourcentage d'hydrocarbure conjugué (respectivement de 8, 5 et 2% pour $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ et $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$) au profit de l'acétate de configuration *trans* (produit d'inversion) et dans une moindre mesure de l'hydrocarbure non-conjugué. Cette diminution du taux d'aryl-1-cyclopentène que l'on constate pour les substrats 2-deutériés indique que tout ou partie de l'hydrocarbure conjugué se forme dans un processus impliquant la migration (totale ou partielle) du D–C(2).

L'étude de la répartition du D par spectroscopie $^1\text{H-NMR}$ (*partie expér.*) dans l'ensemble des produits issus des tosylates deutériés permet de mettre en évidence et d'évaluer les réarrangements qui s'opèrent au cours des solvolyses; les résultats sont rassemblés dans le *tab. 2*. On peut constater dans tous les cas qu'il n'y a pas de déplacement apparent du D ni pour les hydrocarbures non-conjugués (les substrats 1-deutériés donnant exclusivement l'aryl-3-(2-D)cyclopentène **B** et les substrats 2-deutériés l'aryl-3-(3-D)cyclopentène **B'**), ni pour les acétates de configuration *trans* (les tosylates 1-deutériés donnant exclusivement le *trans*-acétate d'aryl-2-(1-D)cyclopentyle **D** et les tosylates 2-deutériés le *trans*-acétate d'aryl-2-(2-D)cyclopentyle **D'**). Ces résultats permettent d'ex-

Tab. 2. Pourcentages des structures A, A', A'', B, B', D et D' obtenus par l'évaluation du D en ¹H-NMR, à partir des produits isolés en fin de solvolyses. S = Ac, HCO, Et.

Solvant	Substrat								
			A ^a)	A' ^a)	A'' ^a)	B ^a)	B' ^a)	D ^a)	D' ^a)
AcOH	C ₆ H ₅ (65°)	(1-D)	30	10	60	100	0	100	0
		(2-D)	30	10	60	0	100	0	100
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (65°)	(1-D)	25	10	65	100	0	100	0
		(2-D)	26	10	64	0	100	0	100
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (65°)	(1-D)	27	14	59	100	0	100	0
		(2-D)	27	17	56	0	100	0	100
HCOOH	C ₆ H ₅ (20°)	(1-D) ^b)	30	10	60				
		(1-D) ^c)	5	95	0 ^b)	100	0	100	0
		(2-D) ^b)	20	40	40	0	100	0	100
		(2-D) ^c)	5	90	5 ^b)				
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	(1-D)	0	98	2 ^b)	Les spectres de RMN ne correspondent pas à un hydrocarbure non-conjugué ^b)			0
		(2-D)	0	98	2 ^b)				100
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (40°)	(1-D)	27	15	58	100	0	100	0
		(2-D)	26	19	55	0	100	0	100
EtOH	C ₆ H ₅ (65°)	(1-D) ^d)	85		15			100	0
		(1-D) ^e)	84	3	13				
		(2-D)	4	86	10			0	100
		(1-D)	40	9	51			100	0
	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (65°)	(2-D) ^f)	25		75				
		(2-D) ^g)	3	84	13			0	100
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (65°)	(1-D)	85	2,5	12,5	100	0	100	0
		(2-D)	8	77	15	0	100	0	100

a) Voir note a dans tab. 1.

b) Après 7 fois le temps de demi-réaction pour les substrats (1-D) (5 h) et (2-D) (10 h).

c) Après 48 h de réaction soit 24 fois le temps de demi-réaction pour le substrat (1-D) et 12 fois pour le substrat (2-D). (ROT_s)₀ = 4 · 10⁻² M, (RCOONa) = 5 · 10⁻² M [2].d) Conditions standard: (ROT_s)₀ = 10⁻² M, (AcONa)₀ = 1,25 · 10⁻² M.

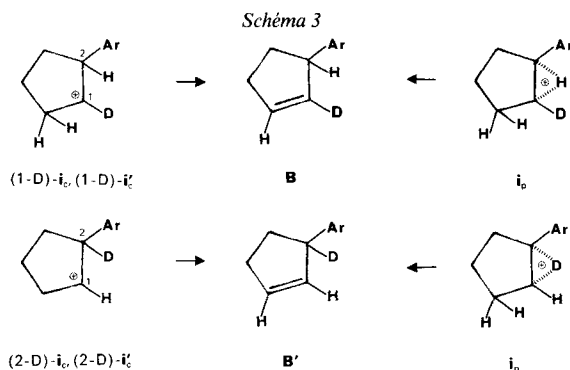
e) Pourcentages de produits formés obtenus par dosage CPG.

f) Pourcentages de produits formés obtenus par dosage pondéral.

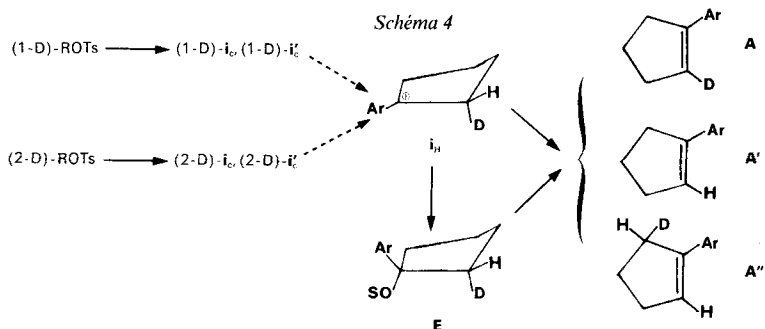
g) Résultats dus à des réactions secondaires [12].

clure, pour ces substrats de configuration *cis*, la formation de l'hydrocarbure non-conjugué et de l'acétate *trans* à partir de l'ion ponté arylum, comme cela est démontré dans le système *trans* [2] [3] [10]. Le produit de substitution *trans* provient donc de l'attaque du carbocation secondaire i_c, i'_c par le solvant du côté opposé au groupement tosylo. Quant à l'aryl-3-cyclopentène, il peut se former par élimination aussi bien à partir de i_c, i'_c, que d'un carbocation ponté hydrogénium i_p (schéma 3).

La répartition du D dans les aryl-1-cyclopentène provenant des différents substrats (Ar = C₆H₅, *p*-ClC₆H₄ et *p*-CH₃OC₆H₄) est fort semblable, qu'ils proviennent d'un tosylate 1- ou 2-deutéric (tab. 2). Ce phénomène déjà décrit pour le *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle [2] [3] [6] [11] est la preuve qu'il se forme un carbocation tertiaire i_h, par



migration de l'atome d'H ou de D vicinal du groupement partant, dont la structure est la même quel que soit le tosylate 1- ou 2-deutéié de départ (*schéma 4*). Pour les mêmes raisons, la part de l'hydrocarbure conjugué résultant de la dégradation du produit de substitution tertiaire aura la même distribution du D quel que soit le tosylate 1- ou 2-deutéié de départ.



2.2. Etude des produits formés lors de la formolyse des cis-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle. Dans le *tab. 3* sont rassemblées les proportions de produits formés en fin de réaction pour les substrats portant les groupements $Ar = C_6H_5$, $p-ClC_6H_4$ et $p-NO_2C_6H_4$; dans le cas du *cis*-tosylate de *p*-anisyl-2-cyclopentyle figurent les résultats obtenus après 20% de formolyse. Les proportions d'hydrocarbure conjugué (ΣA), d'hydrocarbure non-conjugué (ΣB) et de formiate de configuration *trans* (ΣD) sont stables tout au long de la solvolysse pour les substrats portant les groupements $Ar = C_6H_5$, $p-ClC_6H_4$ et $p-NO_2C_6H_4$ [2-4]; mais les réactions de protonation/déprotonation qui affectent la stabilité du *p*-anisyl-2-cyclopentène impliquent de ne prendre en compte pour ce système que les pourcentages déterminés en début de solvolysse. Nous avons vérifié par ailleurs [4] [12] que l'effet de ces réactions secondaires est négligeable jusqu'à 20% d'avancement de la formolyse. Des formiates tertiaires **E** ont été observés en tout début de réaction et ils donnent comme les acétates correspondants exclusivement des aryl-1-cyclopentène [2-4].

On peut constater que le pourcentage d'hydrocarbure conjugué est encore plus important lors de la formolyse que lors de l'acétolyse (98% pour $Ar = p-CH_3OC_6H_4$), la

Tab. 3. Pourcentages de produits formés au cours des formolyses de *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle non-deutéié, 1-deutéié et 2-deutéié. (ROT_s)₀ = 10⁻² M; (HCOONa)₀ = 1,25 · 10⁻² M. S = HCO.

Substrat	<i>T</i> °						
			A + A' + A''	B + B'	C + C'	D + D'	E
C ₆ H ₅	non-deutéié	20°	96	2	traces	2	0
	(1-D)		96	2	traces	2	0
	(2-D)		94,8	3	0,2	2	0
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ ^{a)}	non-deutéié	20°	98	1,5	–	0,5	0
	(1-D)		98	1	–	1	0
	(2-D)		97,5	2	–	0,5	0
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	non-deutéié	40°	96,5	2,5	–	1	0
	(1-D)		97	2	–	1	0
	(2-D)		95	3,5	–	1,5	0
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	non-deutéié	40°	93	6	–	1	0

^{a)} Dosages effectués après 20% de réaction.

proportion des autres produits n'excédant jamais 7%. On peut aussi souligner que si, dans l'acétolyse, les substituants aryle électroattracteurs favorisent la formation du produit de substitution *trans* et de l'hydrocarbure non-conjugué (*tab. 1*), dans la formolyse cet effet ne s'observe que pour l'hydrocarbure non-conjugué (6% pour Ar = *p*-NO₂C₆H₄). Ces résultats laissent à penser que dans l'HCOOH, solvant très ionisant et très dissociant, la migration de l'H–C(2) est favorisée par l'éloignement de l'anion TsO du site cationique. Les pourcentages des produits issus des tosylates non-deutéiés et 1-deutéiés sont pratiquement identiques comme cela était le cas lors des acétolyses. En ce qui concerne les substrats 2-deutéiés, on notera une très légère diminution du pourcentage de l'hydrocarbure conjugué au profit de l'hydrocarbure non-conjugué et du formiate *trans*. Ces différences sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales, mais elles sont significatives dans la mesure où, pour les trois substrats étudiés, elles vont dans le même sens. Nous pouvons relier cette baisse de la proportion de l'hydrocarbure conjugué au processus de migration de l'H (ou du D) vicinal du groupement partant, conduisant au carbocation tertiaire i_H.

L'examen de la répartition du D (*tab. 2*) pour le produit majoritaire de la formolyse a été rendu difficile à cause des réactions de protonation/déprotonation qui prennent une importance considérable pour les substrats portant les groupements phényle et *p*-anisyle [3] [4] [12].

Dans le cas du *cis*-tosylate de *p*-chlorophényl-2-cyclopentyle, il n'y a aucune ambiguïté, la totalité du *p*-chlorophényl-1-cyclopentène est issu du carbocation tertiaire i_H puisque la répartition du D est très voisine, que l'hydrocarbure conjugué soit issu du substrat 1- ou 2-deutéié et les pourcentages des structures A, A', A'' sont pratiquement les mêmes que lors de l'acétolyse.

Si l'on considère les résultats obtenus après 5 h de formolyse du *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle, soit après 7 fois le temps de demi-réaction (v. *tab. 2*, note a), on retrouve une répartition peu différente du D que l'hydrocarbure conjugué soit issu du tosylate 1- ou 2-deutéié, ce qui permet de conclure qu'il provient de i_H comme précédemment.

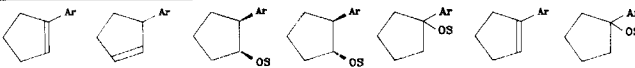
Le *p*-anisyl-1-cyclopentène est instable dans les conditions de la formolyse (*partie expér.*), c'est pourquoi nous n'avons pris en compte pour le *cis*-tosylate de *p*-anisyl-2-cyclopentène que les résultats en début de réaction (*tab. 3*). Le processus de dégradation implique des réactions de protonation/déprotonation [3] [4] [12], puisque l'on constate une élimination presque totale du D sur l'hydrocarbure conjugué (*tab. 2*), suivies de réactions encore plus complexes conduisant à la fois à des produits de polymérisation mais aussi au composé saturé, l'anisylcyclopentane [12], ce qui est beaucoup plus surprenant. Il est vraisemblable, qu'après l'étape d'ionisation, il se forme, comme lors de l'acétolyse, presque uniquement de l'hydrocarbure conjugué par l'intermédiaire du carbocation tertiaire i_H . L'étude des effets isotopiques cinétiques du D–C(2) confortera cette hypothèse (*chap. 4*).

La répartition du D dans les produits minoritaires (hydrocarbure non-conjugué et formiate de configuration *trans*) montre que les tosylates 1-deutériés donnent seulement les structures **B** et **D** et les tosylates 2-deutériés les structures **B'** et **D'**. Ces résultats permettent d'exclure la formation de ces produits à partir d'un ion ponté arylum, bien que l'HCOOH soit très favorable à la formation de cet intermédiaire à partir des tosylates diastéréoisomères *trans* [10].

2.3. Etude des produits formés lors de l'éthanolyse des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentène. Le *tab. 4* rassemble les pourcentages, en fin d'éthanolyse, des produits formés en présence d'un excès de 25% en AcONa par rapport au substrat de départ; en présence du sel basique, les proportions de produits formés restent constantes tout au long de la solvolysé [2–4]. Les résultats obtenus en l'absence de sel ou en présence de LiClO₄ sont très voisins sauf pour le produit de substitution tertiaire **E**, instable dans ces conditions, qui se transforme en hydrocarbure conjugué (Σ **A**) [2–4].

On peut remarquer dans l'EtOH, solvant le plus nucléophile de notre gamme, quelques différences par rapport aux résultats dans l'AcOH et l'HCOOH (*tab. 1* et *3*): *a*) diminution du pourcentage d'hydrocarbure conjugué (74–48%); *b*) présence, même en fin de réaction, du produit de substitution tertiaire (22–43%) sauf pour le substrat

Tab. 4. Pourcentages de produits formés en fin d'éthanolyse de *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle non-deutéié, 1-deutéié et 2-deutéié, à 65°, à la concentration 10^{-2} M, en présence d'un excès de 25% en AcONa. S = Et, Ac.

Substrat							
		A + A' + A''	B + B'	C + C'	D + D'	E	A + A' + A'' + E
C ₆ H ₅	non-deutéié	48	1	traces	8	43	91
	(1-D)	48	1	traces	8	43	91
	(2-D)	43	1	traces	11	45	88
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	non-deutéié	74	traces	traces	4	22	96
	(1-D)	74	traces	traces	7	19	93
	(2-D)	73	traces	traces	8	19	92
		15 ^a)	traces	traces	11 ^a)	73 ^a)	88 ^a)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	non-deutéié	53	2,5	traces	9,5 + 1	34	87
	(1-D)	52,5	1,5	traces	9,5 + 1,5	35	87,5
	(2-D)	43	2	traces	15 + 2	38	81
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	non-deutéié	69	1,5	traces	2,5 + 4,5	–	69

^a) Pourcentages obtenus par dosage pondéral des produits formés.

portant le groupement *p*-nitrophényle; *c*) augmentation des proportions de produits de substitution *trans* (S = Et et Ac; 4–29,5%).

Mais on notera également, comme dans les deux autres solvants, que le pourcentage d'hydrocarbure non-conjugué demeure faible (0–2,5%), que l'ensemble des produits susceptibles de se former à partir du carbocation tertiaire i_H ($\Sigma A + E$) reste largement majoritaire et que le pourcentage des produits de substitution *trans* augmente avec le caractère électroattracteur du substituant aryle.

La répartition du D, dans les produits issus de l'éthanololyse des *cis*-tosylates deutériés d'aryl-2-cyclopentyle (*tab. 2*) montre, comme lors des acétolytes et formolyses, qu'il n'y a de migration apparente du D ni pour les produits de substitution *trans* (S = Et et Ac) ni pour l'hydrocarbure non-conjugué (dans le seul cas d'Ar = *p*-ClC₆H₄ où la quantité est suffisante pour l'analyser). On peut ainsi exclure la formation de ces composés à partir d'un intermédiaire ponté arylium contrairement à ce qui est démontré avec les tosylates diastéréoisomères *trans* [2] [3] [10] [13]. Les produits d'inversion proviennent donc uniquement de l'attaque du solvant sur la paire d'ions classiques i_c, i'_c issue de l'ionisation, les hydrocarbures non-conjugués pouvant se former soit à partir de i_c, i'_c soit à partir d'un ion ponté hydrogénium i_p (v. *chap. 2.1, schéma 4*). Pour les trois substrats, l'aryl-1-éthoxy-1-cyclopentane E présente un déficit en D identique (25%) qu'il provienne du tosylate 1-D ou 2-deutérié, ce résultat était attendu puisqu'il ne peut se former qu'à partir du carbocation tertiaire i_H , ou éventuellement de l'intermédiaire ponté i_p , qui impliquent respectivement la migration totale ou partielle de l'atome d'H (ou de D) vicinal du groupement partant.

L'examen de la répartition du D dans le phényl-1-cyclopentène montre un pourcentage différent des structures A, A' et A'' selon qu'il est issu du tosylate 1- ou 2-deutérié (*tab. 2*), ce résultat est incompatible avec la formation de l'hydrocarbure conjugué uniquement sur le carbocation tertiaire i_H ou par dégradation de E comme cela a été démontré dans les deux autres solvants.

Lorsque l'hydrocarbure conjugué se forme exclusivement à partir des structures tertiaires i_H ou E, la distribution du D est peu dépendante de la nature du groupement aryle, dans l'AcOH (*chap. 2.1*), et il semble en être de même dans l'HCOOH compte-tenu des phénomènes d'isomérisation (*chap. 2.2*). Cette distribution du D correspond respectivement à 30, 10 et 60% des structures A, A' et A''. Ces résultats nous conduisent à penser à une distribution identique des structures A, A' et A'' pour la part d'hydrocarbure conjugué qui, dans l'éthanololyse, se forme à partir de i_H ou E; l'autre part, appelée R, se calcule ainsi: pour les aryl-1-cyclopentène issus des tosylates 1-deutériés,

$$\% R = (A' + A'') \cdot \% \Sigma A / (10 + 60);$$

pour les aryl-1-cyclopentène issus des tosylates 2-deutériés,

$$\% R = (A + A'') \cdot \% \Sigma A / (30 + 60).$$

Les résultats sont donnés dans le *tab. 5*.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées quant à l'origine de cette fraction R d'hydrocarbure conjugué: *hypothèse I*, élimination de type E_2 à partir de l'espèce covalente; *hypothèse II*, élimination à partir du carbocation classique i_c, i'_c issu de l'ionisation; *hypothèse III*, élimination à partir d'un ion ponté hydrogénium i_p .

Tab. 5. Pourcentages d'hydrocarbure conjugué non-issu de i_H (fraction R) et rapports substitution/élimination sur les intermédiaires i_c et i_H , calculés dans le cas des substrats 2-deutériés d'après les données des tab. 6 et 8

Substrat	% R	Substitution/Élimination (sur i_c)	Substitution/Élimination (sur i_H)
C_6H_5	34	11:34	45:9
$p\text{-CH}_3OC_6H_4$	10,5	11:10,5	73:4,5
$p\text{-ClC}_6H_4$	32	17:32	38:11

Selon l'hypothèse I on aurait un processus de *trans*-élimination bimoléculaire provoqué soit par la relative basicité de l'EtOH [14] soit par la base AcO^- présente dans le milieu. L'étude de l'influence de la concentration en $AcONa$ sur la vitesse et la proportion des produits d'éthanolysé a permis d'écarter tout processus bimoléculaire sur les tosylates *cis* même dans le cas du substrat portant un groupement très électroattracteur tel $p\text{-NO}_2C_6H_4$ [3] [4]. De plus attribuer la fraction R à un mécanisme E_2 dont la contribution serait d'environ 40% pour les *cis*-tosylates de p -chlorophényl-2 et de phényl-2-cyclopentyle devrait entraîner une baisse importante de l'effet isotopique du $D-C(1)$ [6] [15], ce qui n'est pas observé [1].

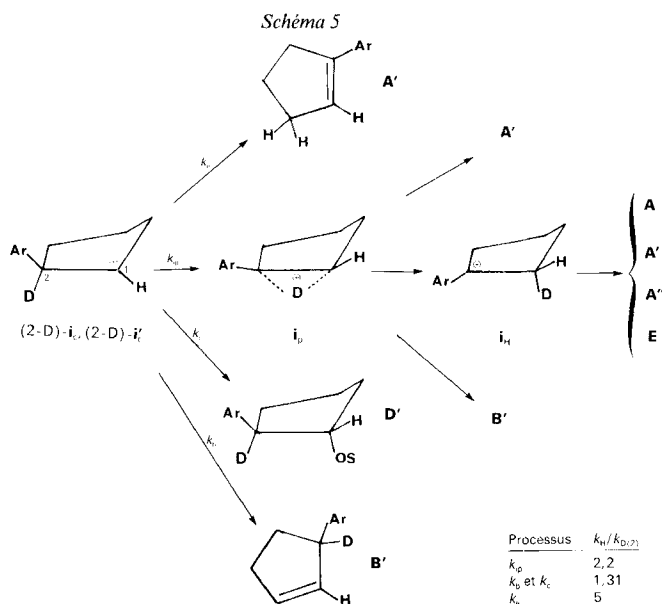
La formation de la fraction R des aryl-1-cyclopentène, respectivement 38, 10,5 et 41,5% pour $Ar = C_6H_5$, $p\text{-CH}_3OC_6H_4$ et ClC_6H_4 dans le cas des tosylates 2-deutériés, à partir du carbocation secondaire issu de l'ionisation, ne paraît pas davantage probable (*hypothèse II*). Il serait surprenant que cet intermédiaire donne autant d'hydrocarbure conjugué dans l'EtOH et pas du tout dans les autres solvants en particulier l'AcOH. En effet, sans tenir compte de l'hydrocarbure non-conjugué **B**, il serait difficile d'admettre que dans l'EtOH, pour $Ar = C_6H_5$, le rapport substitution/élimination soit 11:34 pour le carbocation secondaire et 45:9 pour le carbocation tertiaire i_H (pour les autres substrats voir *tab. 5*); car l'attaque du solvant paraît *a priori* plus facile sur un site cationique secondaire que sur un site tertiaire plus encombré. De plus sur i_c , i'_c , le groupement aryle est situé du même côté que l'anion TsO^- et ne devrait pas gêner l'attaque du solvant qui a lieu du côté opposé.

L'hypothèse III, retenue pour les tosylates de configuration *trans* et pour le substrat *cis* portant le groupement phényle [1] [3] [10], préconise que la fraction R d'hydrocarbure conjugué se forme par élimination à partir du carbocation ponté i_p . Elle semble également convenir pour les autres substrats *cis* que nous venons d'étudier car nous trouvons des effets isotopiques cinétiques du $D-C(1)$ [1] et $D-C(2)$ (*tab. 6*) observés et calculés très proches quel que soit le groupement aryle, malgré les grandes différences dans le pourcentage des produits formés. Ce point sera repris dans le prochain paragraphe après que nous ayons examiné différents modes de formation de i_p .

On pourrait penser que l'intermédiaire ponté i_p se forme directement sur l'espèce covalente, comme cela a été proposé pour d'autres systèmes [16–18]. Mais toute intervention covalente à l'ionisation (ici liaison $H-C(2)$) diminue l'effet isotopique du $D-C(1)$ [6] [15]; or pour les trois substrats *cis* étudiés nous n'avons pas observé ce phénomène ($k_H/k_{D(1)} > 1,15$) [1]. Il semble plus probable que le carbocation i_p prenne naissance à partir de la paire d'ions de contact issue de l'ionisation, par relâchement de la liaison $H-C(2)$ dans une étape lente (*schéma 2*).

2.4. Etude de l'influence sur la vitesse du remplacement d'un atome d'H par un atome de D vicinal du groupement partant. L'étude des produits formés dans les différents solvants

a permis de mettre en évidence et de quantifier la contribution des différents intermédiaires de la solvolysé des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle. Nous allons par la détermination des effets isotopiques du D-C(2), tenter de préciser l'influence, sur la vitesse globale de solvolysé, des étapes postérieures à l'ionisation du substrat. Si la première étape, qui est une ionisation monomoléculaire [1], était limitante, la valeur du rapport $k_H/k_{D(2)}$ serait au plus égale à 1,31 car il n'y aurait qu'un simple effet hyperconjugatif [8] [19–22]. Si au contraire les étapes ultérieures sont déterminantes, l'effet isotopique cinétique du D-C(2) traduira la contribution des processus qui se déroulent à partir de la paire d'ions classique issue de l'ionisation (*schéma 5*). A chaque processus est associé un rapport $k_H/k_{D(2)}$, notre démarche va consister à calculer l'effet isotopique global à partir de la contribution de chacun (produits formés *tab. 1* et 3–5) selon différentes hypothèses. La comparaison de ces résultats à la valeur expérimentale du rapport $k_H/k_{D(2)}$ doit permettre de dégager le mécanisme de solvolysé le plus probable [3] [4] [9].



Hypothèse a: l'étape déterminante est l'ionisation de l'espèce covalente en la paire d'ions de contact classique i_c . Le rapport $k_H/k_{D(2)}$ est égal à 1,31 quelle que soit la nature des produits formés [8] [19–22].

Hypothèses b et c: l'étape déterminante est la formation à partir de i_c, i'_c de produits ou d'intermédiaires i_h et i_p . **Hypothèse b₁:** la totalité de l'hydrocarbure conjugué dans l'acéto-lyse et la formolyse, mais seulement une partie de l'hydrocarbure conjugué ($\Sigma A-R$) dans l'éthanolysé se forment à partir de i_h ou E et implique un rapport $k_H/k_{D(2)} = 2,2$ [2] [16–18]. Les produits d'inversion se forment à partir de i_c, i'_c et impliquent un rapport $k_H/k_{D(2)} = 1,31$ [8] [19–22].

Hypothèse b₂: Mêmes effets isotopiques pour la formation de l'hydrocarbure conju-gué et des produits d'inversion que dans le cas de l'hypothèse b₁. L'hydrocarbure non-conjugué se forme à partir de i_c, i'_c et implique un rapport $k_H/k_{D(2)} = 1,31$ [8] [19–22].

Hypothèse c: Mêmes considérations que dans le cas de l'hypothèse b_1 sauf dans l'éthanolysé pour la fraction R d'hydrocarbure conjugué qui provient d'une élimination à partir du carbocation classique i_c, i'_c , l'effet isotopique est primaire [23] et implique un rapport $k_H/k_{D(2)}$ voisin de 5 [24].

Nous n'avons pas envisagé dans les calculs la formation de i_p à partir de l'espèce covalente car cela est contraire aux résultats expérimentaux [1]. Les rapports $k_H/k_{D(2)}$ calculés et observés (*partie expér.*) sont rassemblés dans le *tab. 6*.

Tab. 6. Valeurs des effets isotopiques cinétiques expérimentaux du $D-C(2)$, ainsi que les effets du $D-C(2)$ calculés selon les hypothèses a, b_1, b_2 et c , lors de la solvolysé de *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle

Substrat	Solvant	$k_H/k_{D(2)}$ observé	$k_H/k_{D(2)}$ <i>hypothèse a</i>	$k_H/k_{D(2)}$ <i>hypothèse b_1</i>	$k_H/k_{D(2)}$ <i>hypothèse b_2</i>	$k_H/k_{D(2)}$ <i>hypothèse c</i>
C_6H_5	HCOOH	$1,86 \pm 0,01$	1,31	2,18	2,15	–
	AcOH	$2,07 \pm 0,01$	1,31	2,12	2,08	–
	EtOH	$2,08 \pm 0,02$	1,31	2,10	2,09	3,04
$p-CH_3OC_6H_4$	HCOOH	$1,00 \pm 0,02$	1,31	2,20	2,18	–
	AcOH	$1,95 \pm 0,01$	1,31	2,16	2,12	–
	EtOH	$1,90 \pm 0,02$	1,31	2,13 ^{a)}	2,13 ^{a)}	2,46 ^{a)}
$p-ClC_6H_4$	HCOOH	$1,94 \pm 0,02$	1,31	2,19	2,15	–
	AcOH	$1,85 \pm 0,01$	1,31	2,16	2,09	–
	EtOH	$1,90 \pm 0,02$	1,31	2,05	2,03	2,93

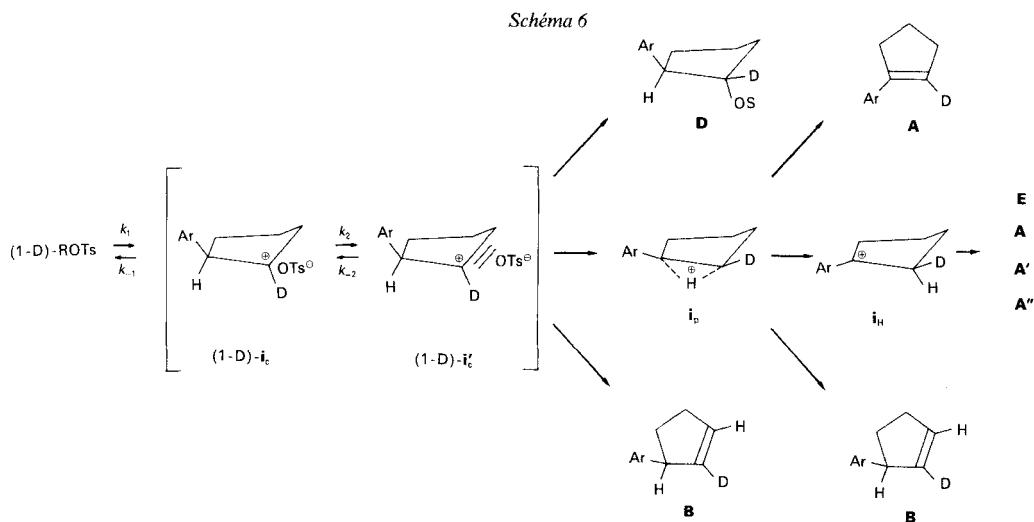
^{a)} Conditions données dans *note a* du *tab. 4*.

L'hypothèse a peut être définitivement rejetée pour l'ensemble des substrats dans les trois solvants étudiés car les effets isotopiques du $D-C(2)$ expérimentaux sont bien supérieurs à 1,31. Dans le cas de l'éthanolysé, l'hypothèse c , qui a été introduite pour prendre en compte la fraction R de l'hydrocarbure conjugué ne provenant ni de i_H ni de E , est à écarter. En effet, les rapports $k_H/k_{D(2)}$ seraient beaucoup plus élevés (de l'ordre de 2,4 à 3) que ceux observés (1,90–2,08) si la fraction R se formait à partir du carbocation classique issu de l'ionisation.

Les résultats expérimentaux s'accordent beaucoup mieux avec les hypothèses b_1 et b_2 . Le fait que les valeurs de $k_H/k_{D(2)}$ observées soient légèrement inférieures s'explique par une faible contribution de la vitesse d'ionisation (1^{re} étape) sur la vitesse globale. Notons que la différence entre les hypothèses b_1 et b_2 est fondée sur l'origine de l'hydrocarbure non-conjugué dont le pourcentage est toujours faible, de sorte que les valeurs des rapports $k_H/k_{D(2)}$ calculés sont très proches.

L'analyse des effets isotopiques du $D-C(2)$, obtenus lors des éthanolyses, permet donc de conclure qu'après l'étape d'ionisation se déroule une compétition entre les deux seuls processus k_c et k_{ip} . Le premier conduit aux produits d'inversion par attaque du carbocation classique i_c, i'_c par le solvant ou l'ion carboxylate. Le second mène, par un relâchement de la liaison $H-C(2)$ dans l'étape la plus lente, à l'intermédiaire ponté hydrogénium i_p , à partir duquel peut se former dans l'EtOH un pourcentage non négligeable de l'hydrocarbure conjugué (10–40% selon la nature du groupement aryle) ainsi que le carbocation tertiaire i_H . Ce qui revient à dire que l'ensemble des aryl-1-cyclopentène résulte directement ou indirectement de i_p .

3. Conclusion. – Les résultats de la solvolysé des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle sont conformes au schéma général illustré avec le tosylate 1-dutérié (*schéma 6*). La première étape est une ionisation monomoléculaire, sans assistance, conduisant au carbocation classique sous forme de paires d'ions de contact i_c et de paires d'ions séparés par le solvant i'_c . Ces intermédiaires donnent directement le produit de substitution *trans* **D** et tout ou partie de l'hydrocarbure non conjugué **B** (processus k_c), ainsi que le carbocation ponté i_p (processus k_{ip}) à partir duquel se forment le carbocation tertiaire i_H , tout ou partie de l'hydrocarbure non-conjugué **B** et dans l'éthanolysé une partie de l'hydrocarbure conjugué (fraction *R*).



La formation de l'intermédiaire i_p est démontrée notamment par les résultats de l'éthanolysé. Nous avons expliqué en outre que dans l'EtOH la diminution de l'ensemble hydrocarbure conjugué/produit de substitution tertiaire ($\Sigma A + E$), constatée lors de la solvolysé des tosylates 2-dutérié, peut être attribuée à l'effet isotopique du D-C(2) qui traduit le relâchement de la liaison H-C(2) dans une étape lente. Mais on peut remarquer que la diminution de ce processus profite au seul produit de substitution *trans* **D** (*tab. 4*), ce qui entraîne une augmentation importante du rapport **D**/($\Sigma A + E$) alors que le rapport **B**/($\Sigma A + E$) reste pratiquement constant. Une explication rationnelle de ce phénomène [2] est que la totalité de l'hydrocarbure non-conjugué **B** ne provient pas de i_c contrairement à la solvolysé de sulfonates de cyclopentyle non-substitués [25] [26] et d'autres systèmes [27] [28] mais qu'une partie est issue de i_p . Ce mode de formation peut surprendre, toutefois il a été démontré [13] qu'un ion ponté (ion phénonium) donne cet hydrocarbure lors de la solvolysé des tosylates de configuration *trans*. On retrouve des résultats analogues, pour les différents substrats, lors des réactions d'acétolysé quant à l'accroissement du seul rapport **D**/($\Sigma A + E$), ce qui laisse à penser qu'une partie importante de l'hydrocarbure non-conjugué provient de l'ion ponté hydrogénium i_p .

Dans l'HCOOH, les produits autres que l'hydrocarbure conjugué ne se forment qu'en très faibles quantités (**B** + **D** < 5%). Les variations entre les tosylates deutériés et non-deutériés sont à la limite de la précision de la méthode. Nous pouvons néanmoins,

compte-tenu de la similitude des effets isotopiques cinétiques du D–C(2) dans les trois solvants, estimer qu'un même mécanisme conduit aux produits de solvolysse et que l'intermédiaire i_p se forme également lors des réactions de formolyse.

Les propriétés intrinsèques du solvant et les effets électroniques du substituant aryle n'affectent que la vitesse globale de la solvolysse et la compétition entre les deux processus k_{ip} et k_c qui se développent après l'étape d'ionisation. Il est à remarquer l'absence de migration du groupement aryle (voie k_{Aph}) même lors de la formolyse du tosylate *cis* portant le groupement *p*-anisyle, alors que pour le substrat de configuration *trans* la conjonction de ce solvant très ionisant, très dissociant et de ce groupement très électro-donneur entraîne une contribution de 98 % du processus k_{Aph} [10].

L'unicité du mécanisme est de plus attestée par la corrélation linéaire entre le logarithme des constantes de vitesse ($\log k$) et les constantes de substitution σ de Hammett pour la série de substituants aryle, aussi bien dans l'AcOH [5] [6], que dans l'EtOH et l'HCOOH.

Enfin, les effets isotopiques cinétiques du D–C(2) observés et calculés permettent de conclure qu'aucune étape ne peut être qualifiée de 'déterminante' au sens de seule étape déterminant la vitesse de la solvolysse mais que les étapes ultérieures à l'ionisation monomoléculaire du substrat ont une influence prépondérante sur la vitesse globale.

Partie expérimentale

Généralités. La purification des intermédiaires de synthèse et des produits témoins (composés susceptibles de se former lors des solvolyses) a été effectuée par LC ou HPLC, celle des différents *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle par double recristallisation dans l'éther de pétrole (40–65°). LC: silica gel (Merck, art. 9385); phase mobile: éther de pétrole (40–65°) ou pentane, Et₂O. HPLC: Waters 721; colonne de silice Prep-Pak 55-105 μ ; phase mobile: éther de pétrole (40–65°), Et₂O; double détection réfractométrique et photométrique UV ($\lambda = 254$ nm). Potentiomètre automatique: Mettler DK 10 couplé à une burette DV 10 et à un enregistreur GA 13. CPG: Girde 3000; colonnes remplies, Chromosorb W80 100, phases Carbowax 20 M, OV₁₇, OV₂₂₅. UV: Gilford 250. ¹H-NMR Bruker WP 80, solvant CDCl₃.

Synthèse. Les *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle non-deutériés, 1-deutériés (1-D) et 2-deutériés (2-D) ainsi que les produits témoins sont préparés selon les méthodes générales décrites dans la littérature [2–4] [6] [13] [24] [29–34].

Stabilité des produits susceptibles de se former. Le contrôle de la stabilité a été effectué en plaçant un échantillon de chacun des produits susceptibles de se former à partir des différents substrats, à la concentration 10^{–2} M en présence de TsOH à la même concentration dans les conditions de la solvolysse correspondante. L'évolution a été suivie à la fois par CPG et par UV/VIS.

Les produits de substitution *cis* et *trans* ne subissent pas de dégradation appréciable après une période correspondant à 10 fois le temps de demi-réaction. Les produits de substitution tertiaire sont beaucoup moins stables que les précédents et donnent, quand ils se dégradent, exclusivement l'aryl-1-cyclopentène. Dans l'AcOH, avec ou sans additif ionique, les acétates tertiaires conduisent à l'hydrocarbure conjugué. Dans l'EtOH en présence d'un excès d'AcONa les 3 éthers isolés (Ar = C₆H₅, ClC₆H₄, CH₃OC₆H₄) sont stables; en l'absence de sel basique ils s'altèrent rapidement. Il est à noter que la dégradation de ces produits tertiaires et accélérée en présence de LiClO₄ dans le milieu [3] [4].

Les produits d'élimination, aryl-1-cyclopentène et aryl-3-cyclopentène, sont stables dans les conditions de l'étude cinétique dans l'AcOH et l'EtOH, que ce soit en l'absence de sel ou en présence d'un excès de sel basique ou de LiClO₄. Dans l'HCOOH, les *p*-anisyl et *p*-nitrophényl-1-cyclopentène s'altèrent progressivement d'où la nécessité de déterminer leur pourcentage en début de réaction. Cette dégradation n'a été détectée pour les phényl- et *p*-chlorophényl-1-cyclopentane qu'en présence de LiClO₄ (2% après 7 fois le temps de demi-réaction) [12].

Nous avons également contrôlé la stabilité des produits 1-deutériés susceptibles de se former en les analysant, par spectrométrie ¹H-NMR, avant et après leur séjour dans les conditions de la solvolysse pendant 7 fois le temps de demi-réaction. Dans les trois solvants, les produits de substitution et les hydrocarbures non-conjugués ne présen-

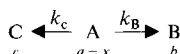
tent pas de déplacement du D. C'est également le cas pour les hydrocarbures conjugués dans l'EtOH et l'AcOH. En revanche les phényl-1 et *p*-anisyl-1-(1-D)cyclopentène subissent dans l'HCOOH une élimination préférentielle du D [3] [4], phénomène que l'on peut attribuer à des réactions de protonation/déprotonation [12] [35] [36].

Identification et dosage des produits en cours et en fin de solvolysé. Les produits sont identifiés par comparaison en CPG aux composés témoins de synthèse. Avant d'évaluer les pourcentages de produits de solvolysé par CPG, les coefficients de réponse ont été déterminés pour chaque composé susceptible de se former et il a été admis que ce coefficient était le même pour les produits non-deutériés et leurs homologues deutériés. Chaque dosage a été fait au moins trois fois et la reproductibilité est de l'ordre de 1 % pour chacun des produits formés.

Solvolysé en présence d'un excès de sel basique (BONa). Les solvolyses ont été menées en parallèle pour les tosylates 1-deutériés, 2-deutériés et non-deutériés. Afin d'obtenir une quantité suffisante de produits formés en fin de réaction pour l'identification et le dosage du D par ¹H-NMR, nous avons procédé à la solvolysé de 1 à 2 grammes de tosylate en présence d'un excès de sel basique. Nous avons opéré dans les conditions standard (ROT_s)₀ = 10⁻² M et (BONa)₀ = 1,25 · 10⁻² M. Le mélange est porté à la température utilisée dans l'étude cinétique, pendant une durée de 7 à 10 fois le temps de demi-réaction; des prélèvements sont effectués en cours de solvolysé afin de déterminer si les proportions des produits formés sont constantes. Chaque prise d'essai est versée dans de l'H₂O/glacé puis on extrait à l'aide d'éther de pétrole/Et₂O. La phase org. est lavée jusqu'à pH neutre, séchée sur Na₂SO₄ anhy., puis évaporée à sec; le résidu est repris par un minimum de pentane puis placé au réfrigérateur afin de précipiter le tosylate résiduel (pour les prélèvements effectués en tout début de réaction, cette dernière opération doit être renouvelée plusieurs fois); l'élimination du tosylate non-solvolysé est indispensable car il se décompose sur la colonne du chromatographe en donnant des produits d'élimination faussant ainsi les dosages. Les proportions de produits en général, n'évoluent pas notablement au cours de la solvolysé (*cf.* stabilité des produits). En fin de réaction, les produits sont extraits comme précédemment puis séparés par élution sur gel de silice au moyen de pentane/éther de pétrole. Les hydrocarbures conjugués et non-conjugués sont séparés par une seconde chromatographie sur gel de silice activée au AgNO₃ (10%) à l'aide des mêmes éluants. Les pourcentages de produits, déterminés en fin de réaction, par gravimétrie sont les mêmes que ceux obtenus par CPG. ¹H-NMR: identiques à ceux des composés témoins.

Effets isotopiques du D–C(2). Détermination expérimentale: les valeurs des rapports $k_H/k_{D(2)}$ ont été obtenues à partir des constantes de vitesse titrimétriques mesurées simultanément pour les tosylates 2-deutériés et non-deutériés. Les résultats rassemblés dans les *tab.* sont les moyennes d'au moins trois rapports déterminés dans les conditions standard.

Calculs de l'effet isotopique cinétique du D–C(2) [3] [4]. Si l'on admet, que les produits (ou intermédiaires) B, C... se forment concurremment selon des processus distincts à partir d'un même précurseur A au cours de la seule étape influant sur la vitesse, selon le schéma simplifié



en désignant respectivement par *a*, *b*, *c*... la concentration initiale en A et les concentrations en B et C... au temps *t*, on aura à tout instant

$$db/dt = k_B(a - x); dc/dt = k_C(a - x)$$

$$(dx/dt) = k(a - x) = (db/dt) + (dc/dt)$$

$$b + c = x$$

ce qui entraîne

$$k = k_B + k_C; dx/db = k/k_B; dx/dc = k/k_C$$

Si *b*, *c*, ... désignent respectivement les contributions des intermédiaires (ou les proportions finales des produits) B, C, ... l'intégration donne

$$k_B/k = b/x; k_C/k = c/x$$

Si l'on connaît les effets isotopiques (k_H/k_D)_B, (k_H/k_D)_C, ... des processus conduisant aux intermédiaires ou produits B, C, ... on pourra calculer l'effet isotopique global par la formule

$$(k_H/k_D)_{\text{calc.}} = 100/(b/(k_H/k_D)_B + c/(k_H/k_D)_C + \dots)$$

Cette équation a été employée pour le calcul des effets isotopiques du D–C(2) selon les différentes hypothèses concernant la formation des intermédiaires et produits pouvant influencer sur la vitesse globale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Ronco, J. P. Petit, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 648.
- [2] R. Guyon, G. Ronco, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 388.
- [3] G. Ronco, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
- [4] J. P. Petit, thèse d'Université, Amiens, 1987.
- [5] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4286.
- [6] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5043.
- [7] A. Streitwieser, Jr., 'Solvolytic Displacement Reactions', McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
- [8] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Susuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2326.
- [9] G. Launay, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
- [10] G. Ronco, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 674.
- [11] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4287.
- [12] G. Ronco, J. P. Petit, P. Villa, à paraître.
- [13] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5051.
- [14] C. Reichardt, 'Effets de solvants en chimie organique', Flammarion Sciences, Paris, 1971.
- [15] V. J. Shiner, R. C. Seib, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6187.
- [16] S. Winstein, J. Takahashi, *Tetrahedron* **1958**, *2*, 316.
- [17] D. J. Cram, J. Tadanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2737.
- [18] V. J. Shiner, J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1382.
- [19] V. J. Shiner, J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 945.
- [20] V. J. Shiner, *Tetrahedron* **1959**, *2*, 243.
- [21] V. J. Shiner, J. S. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2416.
- [22] D. E. Sunko, I. Szele, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5000.
- [23] J. Hine, 'Physical Organic Chemistry', 2e éd., McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
- [24] C. H. de Puy, G. F. Morris, J. S. Smith, R. J. Smat, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2421.
- [25] K. Humski, V. Sendijareric, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7722.
- [26] K. Humski, V. Sendijarevic, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2865.
- [27] H. L. Goering, V. J. Clevenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1010.
- [28] H. L. Goering, K. Humski, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 920.
- [29] D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3863.
- [30] E. Laurent, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 249.
- [31] R. Guyon, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2584.
- [32] R. Guyon, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 145.
- [33] R. Guyon, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1975.
- [34] H. J. Schaeffer, C. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 124.
- [35] Y. G. Bundel, M. N. Ryabtsev, O. A. Reutov, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *5*, 1311.
- [36] Y. G. Bundel, K. G. Pankratova, M. Reali, N. M. Przheval'skii, O. A. Reutov, *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, *7*, 425.