

MECANISME E1cB : HYDROLYSE DE PHENYLTHIONOCARBAMATES DE PHENYLE

par

Gilbert SARTORE

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, Université
Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE CEDEX

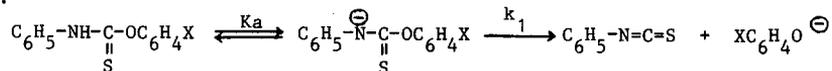
Michel BERGON et Jean-Pierre CALMON*

Laboratoire de chimie, Ecole Nationale Supérieure Agronomique,
145, avenue de Muret, 31076 TOULOUSE CEDEX (France)

(Received in France 12 July 1974; received in UK for publication 19 July 1974)

Pour des réactions d'hydrolyse il a récemment été établi (1) que la présence d'un proton mobile en α d'un groupe ester est une condition nécessaire, mais non suffisante, d'un mécanisme E1cB. La dualité des mécanismes E1cB et $B_{AC}2$ est notamment discutée avec les esters de l'acide carbamique (2-4). Dans ce cas ils se différencient l'un de l'autre essentiellement par la formation d'un isocyanate, non isolable car très instable, suivant le schéma E1cB.

L'isothiocyanate de phényle est plus stable en milieu aqueux que l'isocyanate de phényle (5). Nous avons donc abordé l'étude du mécanisme de l'hydrolyse de quelques phénylthionocarbamates de phényle substitués, pour lesquels nous pouvons espérer confirmer le mécanisme E1cB en apportant à partir d'une série homogène le maximum d'arguments, notamment la formation d'un isothiocyanate.



Résultats et discussion

1) - L'isothiocyanate de phényle a été mis en évidence par comparaison du spectre ultraviolet des produits de fin d'hydrolyse du phénylthionocarbamate de p-acétyl-phényle avec celui du mélange d'isothiocyanate de phényle et de p-acétylphénol de même composition. La bonne superposition des spectres est une preuve de la formation de l'isothiocyanate au cours de la réaction. L'hydrolyse de ce composé, étape ultérieure, n'est pas observable dans nos conditions expérimentales. Ce résultat nous conduit donc à éliminer définitivement la possibilité d'un mécanisme $B_{AC}2$ qui ne met pas en jeu l'isothiocyanate.

2) - Les variations des constantes de vitesse en fonction du pH peuvent être interprétées par l'équation $k_{obs} = k_1 K_a / (K_a + a_H)$ obtenue à partir du mécanisme E1cB. En effet les graphes $\log k_{obs} = f(pH)$ montrent une partie linéaire de pente un dans la zone de pH pour laquelle $K_a \ll a_H$. D'autre part, pour un domaine de pH plus élevés où $K_a \gg a_H$, la courbe tend vers un palier ($k_{obs} = k_1$) pour deux composés (X = H, pMeo) permettant ainsi d'atteindre de manière cinétique, leur pK apparent. Le palier n'est pas observé pour les deux autres composés, leur vitesse d'hydrolyse étant trop rapide.

X	pK _{app.}	k ₁ s ⁻¹	k _{OH} s ⁻¹ .l.mole ⁻¹
H	9,0	5,0.10 ⁻²	9,41 ± 0,16.10 ³
p.MeO	9,15	1,1.10 ⁻¹	2,18 ± 0,31.10 ³
p.Ac			4,14 ± 0,04.10 ⁵
m.Ac			1,57 ± 0,02.10 ⁵

Les constantes de vitesse k_{obs}, du pseudo-premier ordre, ont été déterminées à 25°C ± 0,1°C, dans l'eau pour une zone de pH variant de 6 à 11.

3) - Les effets de substituants sur le groupe partant sont mis en évidence par une corrélation des constantes de vitesse k_{OH} = k_{obs} / [OH⁻] = k₁.K_a/K_e avec les paramètres σ de Hammett :

$$\log k_{OH} = 3,0\sigma + 4,07 \quad (r = 0,997)$$

La valeur élevée de ρ est du même ordre de grandeur que celles observées, pour des phénylcarbamates de phényle, par WILLIAMS (ρ = 2,86) et HEGARTY (ρ = 3,17). Il faut toutefois remarquer que ces auteurs utilisent le paramètre σ⁻ pour les groupements attracteurs d'électrons par effet mésomère ce qui peut être expliqué par un caractère phénolate du groupe partant déjà très marqué dans l'état de transition et donc être en faveur d'un mécanisme ElcB (2). Par contre, dans la série des thionocarbamates étudiés, où seul le groupe p-acétyl peut être affecté des paramètres σ ou σ⁻, nous obtenons une meilleure corrélation (r = 0,997 au lieu de 0,966) en utilisant pour ce substituant la valeur de σ. Ce comportement différent peut s'expliquer par la forte polarisabilité du soufre qui provoque une diminution, dans l'état de transition, du caractère phénolate du groupe partant. Pour une autre réaction d'élimination, l'hydrolyse des N,N'-diphénylphosphorothiodiamidates de phényle, les effets de substituants sont aussi corrélés avec les paramètres σ et non σ⁻, en accord avec une faible coupure de la liaison P-O dans l'état de transition (2).

4) - L'entropie d'activation mesurée pour le composé non substitué est de 10,8 cal. mole⁻¹.d⁻¹. Cette valeur positive relativement élevée est en accord avec l'étape déterminante unimoléculaire du mécanisme ElcB et est un argument supplémentaire pour rejeter le mécanisme B_{Ac}2 pour lequel on devrait s'attendre à une entropie d'activation négative.

5) - L'absence de catalyse basique générale en solution tampon confirme la formation d'un anion par un pré-équilibre rapide de déprotonation du substrat.

En conclusion, les différents arguments précédemment développés, notamment la mise en évidence de la formation de l'isothiocyanate de phényle, nous permettent de proposer un mécanisme ElcB pour l'hydrolyse des phénylthionocarbamates de phényle. Ce schéma qui fait intervenir une déprotonation du substrat ne convient plus pour l'hydrolyse des composés N-disubstitués où un mécanisme B_{Ac}2 peut alors être envisagé. Nous abordons cette étude sur une série de N-méthyl, N-phénylthionocarbamates de phényle.

Références

- (1) R.F. PRATT et T.C. BRUCE, *J. Amer. chem. Soc.*, **92**, 5956 (1970)
- (2) A. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 808 (1972) et 318 (1973)
- (3) A.F. HEGARTY et L.N. FROST, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1719 (1973)
- (4) A.F. HEGARTY, L.N. FROST et J.H. COY, *J. Org. chem.* **39**, 1089 (1974)
- (5) V. KNOPPOVA et M. UHER, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, **38**, 3852 (1973)