

N° d'enregistrement au CNRS

AO 5579

ST4/4u⁷¹

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

PAR

GUY VILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE : ETUDE CINETIQUE ET STRUCTURALE DE QUELQUES
REACTIONS SOLVOLYTIQUES AU MOYEN DE MOLECULES
COMPORTANT L'ACTIVITE OPTIQUE ET LA POSSIBILITE
D'UNE TRANSPOSITION ALLYLIQUE.

SOUTENU LE JUIN 1976

devant la Commission d'Examen:::

P. MAITTE Président
C. GEORGULIS Examinateurs
A. DEVAQUET
B. GROSS
J. JACQUES
CH. PREVOST Membre invité

A MES PARENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance
à Monsieur le Professeur Charles PREVOST, qui a bien voulu m'accueillir
initialement dans son Laboratoire et m'a permis de commencer ce travail.

L'expression de ma gratitude va à
Monsieur Constantin GEORGULIS, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a
proposé ce sujet guidant ainsi mes pas de débutant dans ce vaste domaine
qu'est la chimie organique, et qui m'a toujours si généreusement prodigué
sa bienveillance et son amitié, au sein de l'équipe de recherche qu'il
dirige.

Je tiens également à remercier Monsieur le
Professeur MAITTE qui m'a fait l'honneur de présider la Commission d'examen.

Que Messieurs les Professeurs DEVAQUET et GROSS,
et Monsieur JACQUES, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui ont accepté
de faire partie du Jury, soient également remerciés.

Enfin, je remercie de tout mon cœur, ceux qui
ont partagé avec moi, tant au Laboratoire que dans mon foyer, les peines
et les joies de ce labeur.

INTRODUCTION.

Ce travail concerne l'étude des solvolyses et plus particulièrement celles des dérivés allyliques du type $R-CHCl-CH=CH_2$, $R-CH=CH-CH_2Cl$ (Z et E) et $R-CHCl-CH=CH-R'$ (a).

Nous avons tenté à l'aide de molécules, à vrai dire simples, de définir un processus réactionnel par ses conséquences, tant du point de vue cinétique que du point de vue des produits formés.

Si les réactions solvolytiques ont retenu notre attention, c'est pour deux raisons. D'abord, parce que le grand excès d'un des réactifs - le solvant - apportait une simplification en imposant un ordre égal à l'unité et nous affranchissait des aléas d'une étude en fonction de la concentration des réactifs.

Ensuite, parce que les mélanges des produits formés sont différents suivant que l'on parte de l'un ou de l'autre des métamères allyliques et que cette constatation que l'on peut qualifier de triviale, pose la question toujours contreversée (b) de l'existence des substitutions nucléophiles bimoléculaires avec transpositions (SN'_2).

En effet; les produits transposés dans les mélanges réactionnels finaux ne peuvent provenir que d'une incursion, soit d'un mécanisme SN_1 , soit d'un mécanisme SN'_2 (c).

Ni les critères cinétiques réduits à des considérations de vitesse, ni les critères structuraux limités aux taux de produits transposés, n'ont permis jusqu'ici la résolution définitive du problème (d).

L'hypothèse de travail que nous avons adoptée était d'ajouter à toutes ces variables qui définissent ces systèmes réactionnels une de plus : l'activité optique.

La comparaison des taux de transposition et des taux de racémisation ou d'inversion de WALDEN pouvait ainsi donner une indication assez précise sur la nature du processus solvolytique.

On peut donc distinguer quatre parties principales dans ce travail :

L'étude de différentes méthodes permettant la préparation de chlorure allylique secondaire à partir de l'alcool correspondant en évitant au maximum la transposition et la racémisation dans le cas de composés optiquement actifs sera exposée dans la première partie.

Dans la seconde, on abordera la recherche d'une solution au problème de la détermination des constantes de vitesse solvolytique lorsque la mesure porte sur l'acide chlorhydrique formé au cours du temps et que ce dernier peut réagir avec le solvant. Dans l'étude de ce problème, nous avons cependant préféré utiliser un composé ne conduisant pas à des réactions complexes (transposition) et de réactivité comparable à celles des dérivés allyliques.

Nous avons donc étudié la méthanolyse et l'éthanolyse du chlorure de benzyle en absence et en présence d'un adjuvant susceptible de "bloquer" l'acide formé et la comparaison de ces deux méthodes est ensuite présentée.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude des solvolyses de dérivés du type $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $R-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (Z et E) dans différents milieux (alcools, acide acétique, eau-dioxane) et conduit à l'élaboration d'un schéma réactionnel susceptible de traduire nos résultats expérimentaux.

Ce schéma est ensuite complété dans la quatrième partie par l'aspect stéréochimique des solvolyses des composés optiquement actifs du type $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-R'$ dans les solvants déjà cités.

Un parallèle est établi entre le comportement de ces molécules et celui de dérivés cycliques allyliques décrits dans la littérature, et une discussion de l'ensemble de ces résultats précise notre apport au problème de l'existence des substitutions nucléophiles bimoléculaires avec transposition.

- a - Ch. PREVOST, A. KIRRMANN, Bul. Soc. Chim. 49, 1309 (1931)
- b - F.G. BORDWELL, Accounts of Chem. Res. 9, 281-90 (1970)
- c - C. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry
Cornell University Press 1953
- d - Ch. PREVOST, C. GEORGULIS, Bull. Soc. Chim. 1185 (1957)
C.G. SWAIN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 119 et 2989 (1948)

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

CONVERSION DES ALCOOLS ALLYLIQUES EN CHLORURES CORRESPONDANTS 1

I - INTRODUCTION

I - 1) Action de l'acide chlorhydrique concentré 2

I - 2) Action du chlorure de thionyle 5

II - AUTRES METHODES DE TRANSFORMATION DE R-CHOH-CH=CH₂ EN R-CHCl-CH=CH₂ 7

II - 1) Action du trichlorure de phosphore en présence de pyridine 7

II - 2) Action du chlorure de méthanesulfonyle en présence de collidine 9

II - 3) Méthode d'ARBOUZOV et réactions dérivées 9

II - 3 - 1) Méthode A 10

II - 3 - 2) Méthode B 10

II - 3 - 3) Méthode C 10

III - COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES 12

III - 1) Nos résultats expérimentaux 12

III - 2) Schémas réactionnels 14

III - 2 - 1) Méthode au trichlorure de Phosphore 14

III - 2 - 2) Méthode au chlorure de méthanesulfonyle 14

III - 2 - 3) Méthode d'ARBOUZOV et réactions dérivées 19

IV - AUTRES ESSAIS DE SYNTHESE 22

IV - 1) Méthode au paratoluènesulfonate d'alcoyle 22

IV - 2) Méthode à l'éther dinitrophénylique 23

V - PARTIE EXPERIMENTALE 24

V - 1) Matières Premières 24

V - 2) Synthèse des chlorures 25

V - 3) Isolement et purification des chlorures 27

V - 4) Chlorures optiquement actifs 28

DEUXIÈME PARTIE	
MÉTHODES D'ETUDE DE REACTIONS SOLVOLYTIQUES	29
I - INTRODUCTION	29
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	33
II - 1) Solvolyses en présence de pseudobase	33
II - 2) Solvolyses en l'absence de pseudobase	34
III - DISCUSSION	34
III - 1) Principe de la méthode	34
III - 2) Ethanolyse	38
III - 3) Méthanolyse	46
III - 3 - 1) Ethérisation du méthanol	46
III - 3 - 2) Etude de la solvolyse	50
III - 3 - 3) Résultats	54
IV - PARTIE EXPERIMENTALE	61
IV - 1) Matières Premières	61
IV - 2) Mesures cinétiques	64
IV - 2 - 1) Essais avec adjuvant	64
IV - 2 - 2) Essais sans adjuvant	64
IV - 2 - 3) Ethérisation du méthanol	65
TROISIÈME PARTIE	
SOLVOLYSSES	66
I - INTRODUCTION	66
II - ALCOOLYSE DES CHLOROBUTENES ALLYLIQUES	70
II - 1) Etude cinétique	70
II - 1 - 1) Résultats	70
II - 1 - 2) Discussion	77
II - 2) Etude des produits formés	79
II - 2 - 1) Résultats	79
II - 2 - 2) Discussion	80

III - HYDROLYSE	85
II - 1) Résultats	85
III - 2) Discussion	86
IV - ACETOLYSE	89
V - PARTIE EXPERIMENTALE	92
V - 1) Matières Premières	92
V - 2) Mesures cinétiques	93
V - 3) Détection des produits formés	93
QUATRIEME PARTIE	
MECANISMES ET DISCUSSION	95
I - INTRODUCTION	95
II - SOLVOLYSE DES DERIVES DU TYPE $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	96
II - 1) Résultats expérimentaux	96
II - 2) Discussion	101
III - ETUDE DES COMPOSES DU TYPE $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-R'$	105
III - 1) Remarques générales	105
III - 2) Résultats expérimentaux	109
III - 3) Discussion	109
IV - PARTIE EXPERIMENTALE	121
IV - 1) Matières Premières	121
IV - 2) Mesures cinétiques	132
IV - 3) Mesures polarimétriques	132
CONCLUSION GENERALE	135
BIBLIOGRAPHIE	139

PREMIERE PARTIE

CONVERSION DES ALCOOLS ALLYLIQUES EN CHLORURES CORRESPONDANTS.

I) INTRODUCTION.

Les halogénures allyliques sont des matières premières ou des produits intermédiaires très utiles en chimie organique. On les rencontre dans la synthèse de composés aussi divers que la prostaglandine E₁, l'hormone juvénile et la déhydrofukinone, et dans certains composés naturels (1).

Ils sont beaucoup plus réactifs que les halogénures saturés aliphatiques et peuvent être aisément transformés en de nombreux composés insaturés tels que : alcools, thiols, éthers, thio-éthers, esters, amines, acides, En outre, les dérivés saturés peuvent être souvent obtenus par hydrogénéation.

Etant donné que les halogénures allyliques sont le plus souvent préparés à partir des alcools correspondants, nous exposerons dans cette première partie les méthodes qui permettent leur obtention.

Quelques unes sont spécifiques et d'autres conduisent à des mélanges. Ce fait a d'ailleurs provoqué une certaine confusion dans les premières publications concernant ces transformations, car il était supposé que le chlorure dérivant d'un alcool avait la même structure. Ceci est rarement vrai et la découverte de la transposition allylique en fut précisément l'une des principales conséquences.

BAUDRENGHIEN (2) fut le premier à transformer des alcools allyliques en halogénures. Il signale alors que la réaction de tels alcools avec HCl sec conduit à un mélange de chlorures isomères. Les produits obtenus avec HBr étaient également des mélanges plus difficiles à séparer.

Certains auteurs (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) affirment que la transformation des alcools allyliques secondaires sous l'action de HBr ou de PBr₃ conduit uniquement au bromure primaire, alors que d'autres (11, 12, 13, 14, 15, 16) sont persuadés que l'on obtient des mélanges.

Il est maintenant connu depuis plus de trente ans que la formation des halogénures allyliques secondaires à partir des alcools correspondants est accompagnée d'un réarrangement, mais pendant longtemps on ignora s'il avait lieu pendant la réaction de substitution, c'est-à-dire, si la composition des produits obtenus était due à un contrôle cinétique où à un contrôle thermodynamique de la réaction. La situation était particulièrement complexe pour les bromures, car des traces d'acide provoquent facilement leur isomérisation.

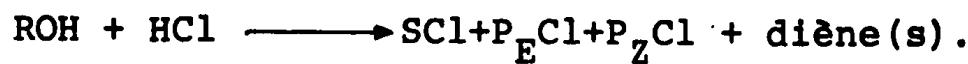
Les chlorures allyliques sont beaucoup plus stables et s'isomèrissent moins pendant la purification. Cependant, les études systématiques des variations dans la composition du mélange final suivant les conditions expérimentales n'ont été entreprises qu'assez récemment.

Nous rappellerons tout d'abord quelques résultats obtenus par les méthodes "classiques".

I - 1) Action de l'acide chlorhydrique concentré.

Lorsqu'on examine les données bibliographiques, on est étonné de constater qu'aucune étude précise de la composition des mélanges n'a été effectuée avant 1969. Dans le Tableau I sont résumées les valeurs obtenues par différents auteurs (17, 18). Les

Tableau I



Alcool		S _{Cl}	Diène(s)	P _E Cl	P _Z Cl	Références
CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	a.	17%	-	80%	3%	18
CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	b.	36%	-	61%	3%	18
C ₂ H ₅ -CHOH-CH=CH ₂	a.	25%	-	75%	Traces	18
C ₂ H ₅ -CHOH-CH=CH ₂	b.	38%	?	62%	Traces	18
E C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ OH	b.	35%	?	65%		17
nC ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	a.	35%	Traces	65%	Traces	18
iC ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	a.	19%	4%	76%	1%	18
iC ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	b.	25%	?	75%		17
nC ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	a.	34%	Traces	63%	3%	18
iC ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	a.	10%	Traces	87%	3%	18
tC ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	a.	10%	-	89%	1%	18
tC ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	b.	18%	-	82%		17

a : à 0°C

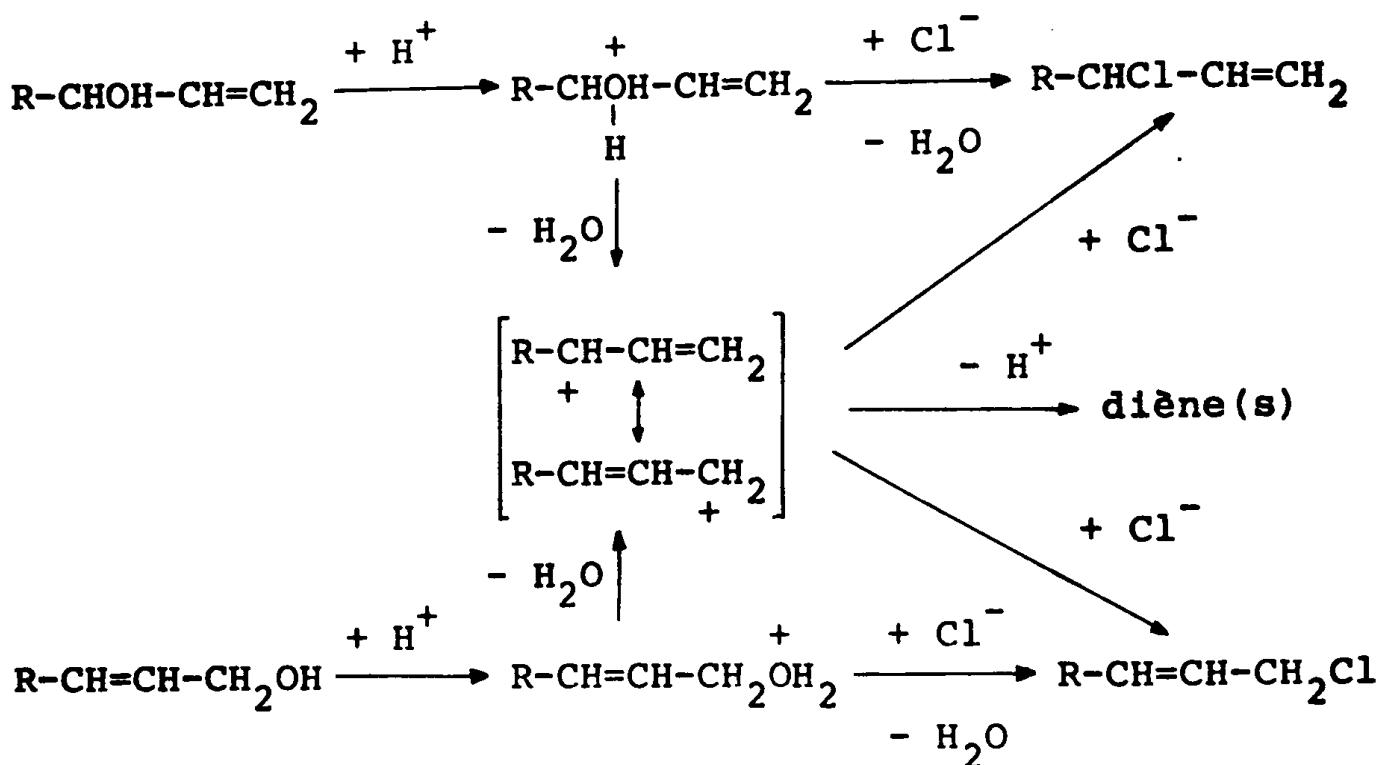
b : à 20°C

S : composé secondaire

P_E : composé primaire E (trans)P_Z : composé primaire Z (cis) P : composé primaire

pourcentages indiqués reflètent la composition du mélange obtenu. Des mesures faites à différents instants montrent une évolution de la composition au cours du temps : on constate la disparition de SCl et l'augmentation du pourcentage de PCl .

L'élévation de température produit un effet analogue. Utilisant ces différentes données et le fait que des alcools métamères (SOH et POH) donnent pratiquement le même mélange de chlorures, YOUNG et LANE ont proposé un mécanisme de type SN_1 pour ces transformations (19).



Nous avons personnellement vérifié le bien fondé de ces hypothèses en utilisant différents alcools optiquement actifs : S(+)CH₃-CHOH-CH=CH₂ et S(+)i-C₄H₉-CHOH-CH=CH₂ qui ont conduit à des mélanges racémiques de chlorures métamères.

Notons cependant que les proportions de chlorures obtenus à partir d'alcools métamères sont différentes au début de la réaction, ce qui paraît peu compatible avec une attaque sur un carbocation "libre". On peut donc logiquement en déduire l'intervention ultérieure d'une réaction d'échange conduisant à un équilibre $\text{PCl} \rightleftharpoons \text{SCl}$.

I - 2) Action du chlorure de thionyle.

Différentes conditions de solvants ont été utilisées dans l'étude de cette réaction. L'adjonction d'adjuvants, tels que des amines tertiaires a également permis la formation préférentielle de l'un des métamères.

L'ensemble des résultats extraits de la littérature (19, 20, 21, 22, 23) est consigné dans le Tableau II.

Il est maintenant bien établi que la réaction entre un alcool et le chlorure de thionyle commence par la formation de chlorosulfite (22) qui peut évoluer selon différents processus pour conduire au mélange final.

D'autre part, la méthode utilisant le chlorure de thionyle et l'éther pour solvant, conduit à une inversion de Walden pour le chlorure secondaire, ainsi que nous l'avons constaté par l'emploi d'alcools optiquement actifs tels que $S(+)\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$ et $S(+)\text{i-C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$. Il se forme également des quantités non négligeables de diènes et de chlorures primaires.

Cependant, les métamères secondaires SC1 obtenus : R(-)CH₃-CHCl-CH=CH₂ et R(-)i-C₄H₉-CHCl-CH=CH₂, ayant une pureté optique au moins égale à 98% de celle des alcools de départ, cela suggère fortement que leur formation ne peut provenir que d'une attaque S_N2 de l'ion chlorure sur le chlorosulfite intermédiaire pouvant être,

- a) soit sous forme d'une chaîne covalente repliée sur elle-même avec la liaison C-O pratiquement non ionique,
 - b) soit sous forme d'une paire d'ions à orientation rigide (24).

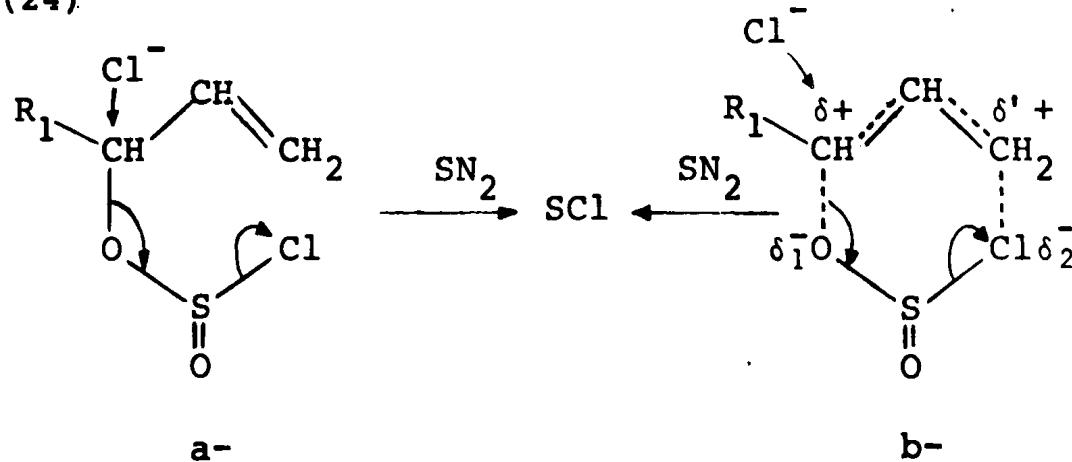
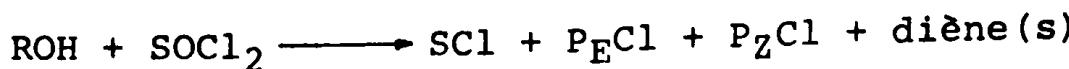


Tableau II

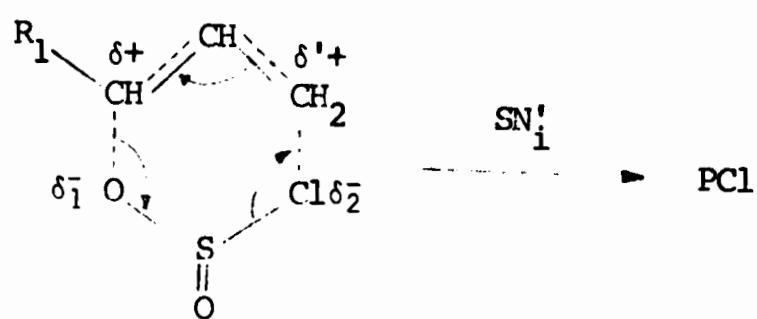


Alcool	Conditions expérimentales	SCl	P _E Cl	P _Z Cl	Diènes	Rdt %*	Rendement
CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ , sans solvant	33%	97%	67%	?	77%	20, 21
	SOCl ₂ , dans Et ₂ O	10%	97%	3%	-	-	22
	SOCl ₂ + TBA** dans Et ₂ O	65%	34%	1%	-	-	22
	SOCl ₂ dans SO ₂ liquide	32%	68%	68%	?	66%	21
	SOCl ₂ dans n-C ₅ H ₁₂	30%	70%	?	?	89%	21
	SOCl ₂ dans dioxane	22%	78%	?	?	55%	21
	SOCl ₂ dans HMPT	82%	18%	?	?	54%	23
E CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH	SOCl ₂ sans solvant	29%	71%	?	?	83%	20, 21
	SOCl ₂ dans Et ₂ O	99%	2%	?	?	70%	20, 21
	SOCl ₂ dans nC ₅ H ₁₂	82%	18%	?	?	87%	21
	SOCl ₂ dans dioxane	81%	19%	?	?	83%	21
	SOCl ₂ dans SO ₂ liquide	58%	42%	?	?	74%	23
	SOCl ₂ dans HMPT	8%	92%	?	?	74%	23
C ₂ H ₅ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	9%	90%	1%	0	-	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	60%	40%	-	-	13%	22
n-C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	10%	88%	2%	2%	2%	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	54%	46%	-	-	16%	22
i-C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	6%	94%	-	-	1%	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	26%	74%	-	-	20%	22
n-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	11%	88%	1%	3%	3%	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	55%	45%	-	-	12%	22
i-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	10%	89%	1%	3%	3%	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	43%	55%	2%	18%	-	22
t-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	SOCl ₂ dans Et ₂ O	4%	95%	1%	-	-	22
	SOCl ₂ + TBA dans Et ₂ O	13%	87%	-	-	-	22

* Les rendements ne sont pas toujours indiqués dans la bibliographie

** TBA = tributylamine

Corrélativement, le chlorure primaire ne peut provenir que d'une attaque par processus SN'_2 dans le cas a), mais dans le cas b) il peut y avoir en outre un mécanisme cyclique à six centre de types SN'_1 .



Cette dernière possibilité est intimement liée à l'existence du deuxième atome de chlore dans le chlorosulfite intermédiaire.

Notons également que le mécanisme SN'_1 devient tout à fait prépondérant, et même quasi exclusif dans le cas des alcools primaires, lorsque la réaction est menée en l'absence de tributylamine (24).

II) AUTRES METHODES DE TRANSFORMATION

de $R-CHOH-CH=CH_2$ en $R-CHCl-CH=CH_2$

Afin d'essayer d'éliminer au moins une voie concurrentielle de la conversion spécifique des alcools allyliques secondaires en chlorures correspondants, nous avons fait appel à plusieurs méthodes, relativement récentes, mettant en jeu des processus SN_2 , tout au moins dans les cas auxquels elles ont été appliquées jusqu'ici et qui étaient des cas différents du nôtre.

II - 1) Action du trichlorure de phosphore en présence de pyridine.

Les halogénures allyliques peuvent être préparés à partir des alcools en utilisant les dérivés tri- ou pentahalogénés du phosphore.

Les rendements sont souvent meilleurs avec PCl_3 qu'avec PCl_5 .

Tableau III
ROH + PCl₃ + pyridine

Alcool	SCL	P _E Cl	P _Z Cl	Transformation
CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	55%	45%	-	70% a-b
E CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH	2%	98%	-	60-70% a-b
Z CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH	1%	-	99%	60-70% a-b
C ₂ H ₅ -CHOH-CH=CH ₂	53%	47%	-	95% b
C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	52%	48%	-	100% b
i-C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	36%	64%	-	100% b
n-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	48%	52%	-	100% b
i-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	36%	64%	-	100% b
t-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	18%	82%	-	100% b

a : Pour ces trois alcools il se forme environ 30% de composés brun-rouges (vraisemblablement de dérivés phosphorés), ce qui diminue le rendement en chlorure.

b : Dans tous les essais, la quantité de diènes formés est < 0,1%.

Tableau IV

ROH + CH₃SO₂Cl + LiCl

Alcool	SCL	PCl	diène(s)	Transformation
CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	71%	26%	3%	95%
E CH ₃ -CH=CH-CH ₂ OH	2%	96%	2%	98%
C ₂ H ₅ -CHOH-CH=CH ₂	62%	27%	11%	97%
n-C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	56%	33%	11%	98%
i-C ₃ H ₇ -CHOH-CH=CH ₂	6%	77%	17%	98%
n-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	51%	37%	12%	98%
i-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	12%	65%	23%	90%
t-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	5,5%	94,5%	-	95%

L'action de ces composés est complexe et conduit à la formation de mélanges de phosphites d'alcoyle halogénés ou non et d'halogénures d'alcoyle, suivant les proportions des réactifs (25).

En quantité stoechiométrique avec PCl_3 et en présence de pyridine, les alcools allyliques primaires conduisent aux chlorures primaires contenant très peu de métamère secondaire (26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33).

En ce qui concerne l'action sur les alcools secondaires, il est mentionné que l'on obtient des mélanges (26, 30, 33, 34, 35, 36, 37), mais aucune étude systématique de leur composition n'a été effectuée.

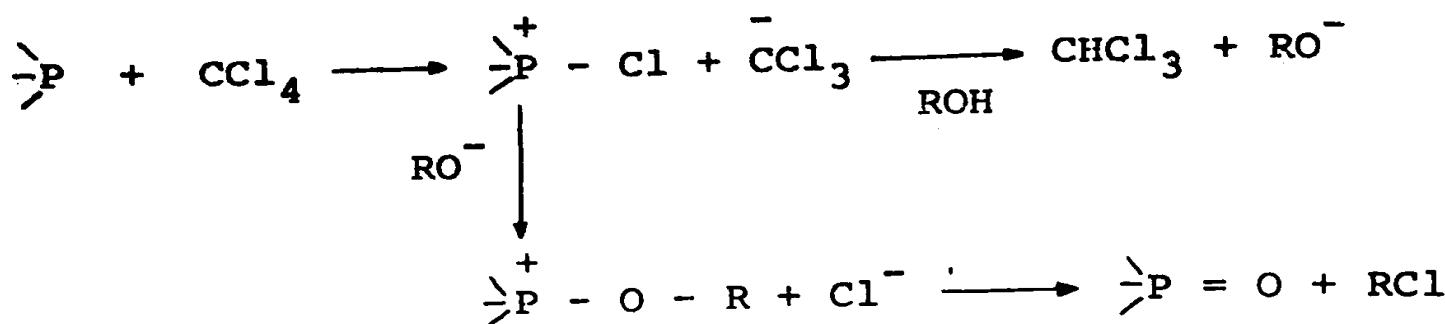
Désirant avoir un aperçu assez complet des possibilités de transformation $\text{ROH} \longrightarrow \text{RCl}$ dans le domaine des alcools allyliques, nous avons effectué la réaction sur une série d'alcools homologues. Les résultats sont résumés dans le Tableau III.

II - 2) Action du chlorure de méthanesulfonyle en présence de collidine.

Cette méthode fut utilisée avec succès pour la conversion d'alcools primaires α -insaturés (38). Elle consiste à transformer l'alcool en mésylate (méthanesulfonate) par action du chlorure de méthanesulfonyle en présence de collidine, en solution dans le DMF, puis à l'opposer *in situ* à des ions Cl^- provenant, soit de chlorure de lithium, soit de chlorure de collidinium présent dans le milieu réactionnel. L'ensemble de nos résultats sont consignés dans le Tableau IV.

II - 3) Méthode d'ARBOUZOV et réactions dérivées

Appliquée jusqu'ici essentiellement aux alcools saturés, la réaction d'ARBOUZOV consiste à former dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'une phosphine, un chlorure d'alcoyloxyphosphonium qui évolue en chlorure d'alcoyle et oxyde de phosphine (39) :



Différentes phosphines ont été utilisées dans ce type de réaction (40).

II - 3 - 1) Méthode A : avec la triphénylphosphine, la réaction a déjà été appliquée au butène-1 ol-3 et au butène-2 ol-1 (41, 42). Nous avons complété cette étude avec toute une série d'alcools secondaires.

II - 3 - 2) Méthode B : avec la trisdiméthylaminophosphine, également utilisée pour la formation de chlorures saturés et de chlorures primaires α -insaturés, cette méthode n'a guère été employée pour la synthèse de chlorures secondaires (43, 44, 45), car on précisait que les alcools correspondants ne réagissaient pas ou peu avec les intermédiaires formés. Ceux-là sont du type chlorure d'alcoyloxytrisdiméthylaminophosphonium évoluant en chlorures d'alcoyles et HMPT.

II - 3 - 3) Méthode C : Dérivée de la réaction d'ARBOUZOV mais la source de chlore utilisée dans ce cas est le N-chlorosuccinimide (46), la phosphine étant la même que dans la méthode A.

Dans le Tableau V figurent la composition centésimale et le taux de transformation de l'alcool de départ; dans le Tableau VI, nous avons consigné la composition relative des chlorures obtenus.

Tableau V
Méthode d'ARBOUZOV et dérivées

R_1	Méthode A			Méthode B			Méthode C		
	RCI	Diène	T *	RCI	Diène	T *	RCI	Diène	T *
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CH ₃	96	4	95	94	6	60	98	2	100
C ₂ H ₅	84	16	95	82	18	70	94	6	98
n-C ₃ H ₇	86	14	95	78	22	70	94	6	98
i-C ₃ H ₇	42	58	95	26,5	73,5	75	52%	48%	92
n-C ₄ H ₉	89	11	95	79	21	80	94	6	100
i-C ₄ H ₉	77	23	95	66	34	85	82	18	95
t-C ₄ H ₉	100	-	95	100	-	90	100	-	100

* T = Taux de transformation de l'alcool utilisé

Tableau VI
Composition des chlorures

R_1	Méthode A		Méthode B		Méthode C	
	SCl	PCl	SCl	PCl	SCl	PCl
	%	%	%	%	%	%
CH ₃	87	13	98	2	87	13
C ₂ H ₅	83	17	98	2	84	16
n-C ₃ H ₇	83	17	95	5	82,5	17,5
i-C ₃ H ₇	56	44	64	36	55,5	44,5
n-C ₄ H ₉	79	21	91	9	79	21
i-C ₄ H ₉	66	34	81,5	19,5	67,5	32,5
t-C ₄ H ₉	21	79	39	61	23,5	76,5

III) COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES

Cette comparaison s'établit

- 1) sur le plan de la chimie préparative
- 2) sur celui des mécanismes de réaction

III - 1) Nos résultats expérimentaux montrent que la formation de chlorures primaires dans les cinq méthodes utilisées ne résulte pas d'une isomérisation des chlorures secondaires dans le milieu réactionnel.

En effet, nous avons vérifié dans la méthode au mésylate que SCl (en solution 0,01M), placé en présence de chlorure de collidinium (0,01M) ou de chlorure de lithium (0,01M) dans le DMF à 20°C ne conduisait au bout de 48 heures à aucune formation de chlorure primaire PCl .

De même, dans les autres méthodes, les proportions relatives des chlorures formés ont été déterminées par CPG et trouvées constantes en fonction du temps.

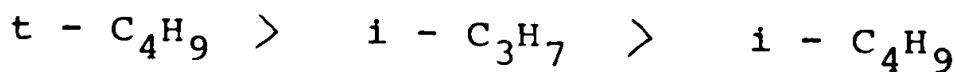
Ainsi nous sommes conduits aux constatations suivantes:

a) Notre hypothèse de travail, à savoir la diminution du taux de formation de chlorures primaires à partir d'alcools allyliques secondaires par suppression de la possibilité d'un processus SN_1^{\prime} a été largement confirmée.

b) Aucune de toutes ces méthodes ne conduit dans les conditions expérimentales utilisées à 100% de chlorure secondaire.

Il se confirme, par conséquent, que les chlorures primaires doivent pouvoir se faire par au moins une autre voie réactionnelle. Celle-ci peut bien être une réaction de type SN_2^{\prime} , sans préciser, pour l'instant, si elle a lieu sur un intermédiaire covalent ou sur une paire d'ions.

c) Dans tous les cas où le radical en α du carbone, portant la fonction alcool est ramifié et encombrant, les taux de transposition sont nettement augmentés suivant la séquence



d) Les méthodes A, B et C donnent peu de transposition, mais conduisent dans certains cas à des quantités importantes de diènes, ce qui, sur le plan préparatif, diminue le rendement global.

e) La méthode à PCl_3 donne d'excellents rendements, à condition de prendre quelques précautions :

- la pyridine doit être bien anhydre
- le mélange alcool + pyridine doit être à une température inférieure à 0°C lors de l'introduction de PCl_3 .

Elle présente également des avantages lorsqu'on désire préparer des chlorures particulièrement réactifs, tels que ceux provenant d'alcools du type $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ (voir quatrième partie), car la séparation des halogénures en fin de réaction se fait par simple décantation. On peut ainsi éviter toute transposition qui aurait facilement lieu s'il fallait distiller le mélange final.

La méthode au mésylate est d'un emploi commode pour les premiers termes de la série, car aucun des produits formés ou des réactifs n'a de point d'ébullition voisin de celui des chlorures.

Par contre, les méthodes A et B semblent mieux adaptées à la transformation d'alcools plus lourds, car les chlorures obtenus ont des points d'ébullition supérieurs à celui du chloroforme et du tétrachlorure de carbone, ce qui permet leur séparation facile par distillation.

Enfin, la méthode C peut être utilisée dans tous les cas, car les réactifs sont sous forme solide et seul le solvant doit être éliminé pour obtenir le chlorure.

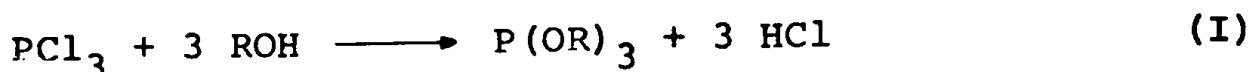
f) Les rendements sont très bons pour les méthodes au mésylate, à PCl_3 , A et C ($\geq 90\%$), alors que la méthode B donne des résultats variables (60 à 90%) suivant l'alcool, le rendement étant meilleur lorsque la masse molaire de l'alcool est plus grande.

I !-2) Nous nous sommes limités jusqu'ici à l'étude de ces méthodes du point de vue préparatif, mais on peut également tenter de définir des schémas réactionnels susceptibles de traduire la nature des produits formés.

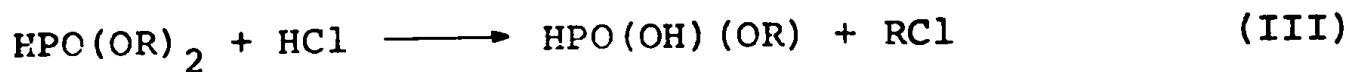
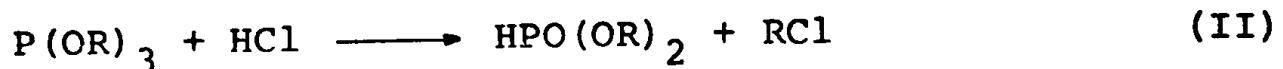
III - 2 - 1) Méthode au trichlorure de phosphore

La réaction du trichlorure de phosphore avec les alcools est décrite habituellement par le schéma suivant (47) :

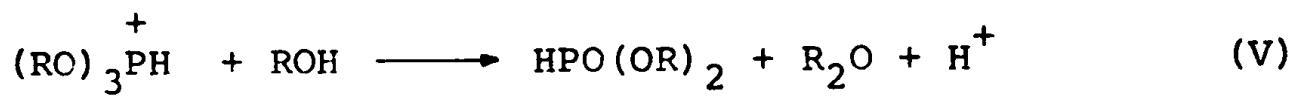
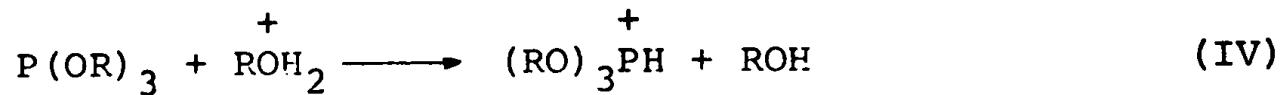
- formation du trialcoylphosphite : -



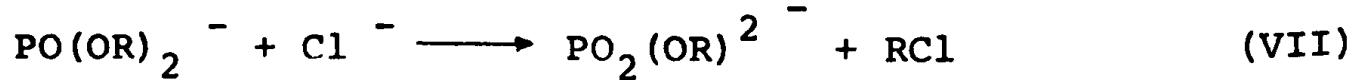
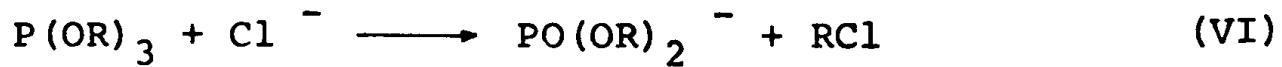
puis action de HCl :



Cependant, en présence d'ion H^+ , des réactions parasites ont lieu (48) :



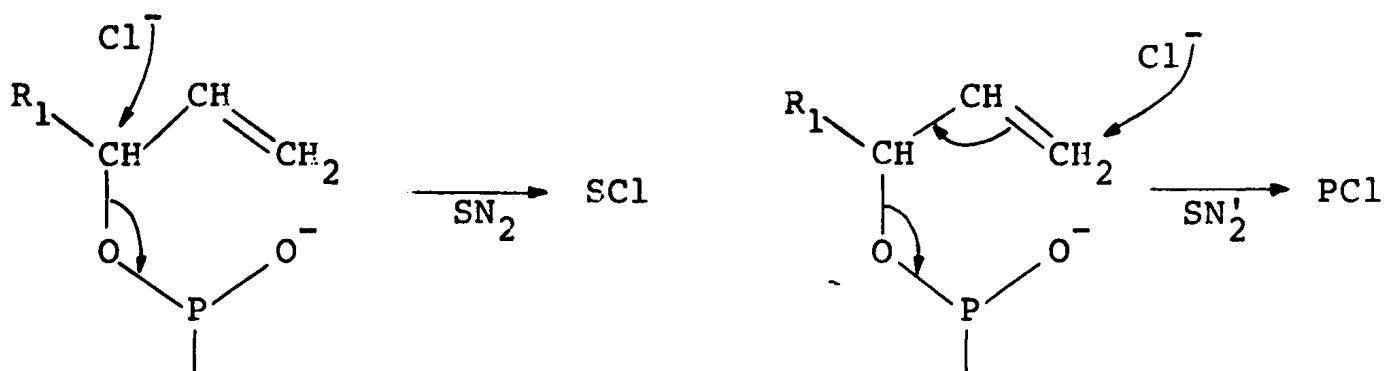
qui conduisent à la formation d'éther et diminuent ainsi le rendement en RCl. Le rôle de la pyridine apparaît donc essentiellement au niveau de la capture des protons formés dans la réaction (I), modifiant la réaction (II) en



et supprimant les réactions parasites (IV) et (V).

Compte tenu des différents intermédiaires formés dans les réactions (I), (VI) et (VII), on peut envisager les possibilités suivantes :

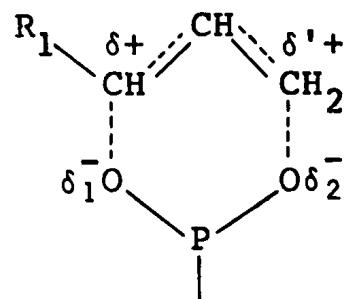
1) attaque des ions Cl^- sur les composés secondaires peu ionisés



Processus 1

La formation du chlorure secondaire se ferait par un processus SN_2 et celle du chlorure primaire par un processus de type SN'_2 .

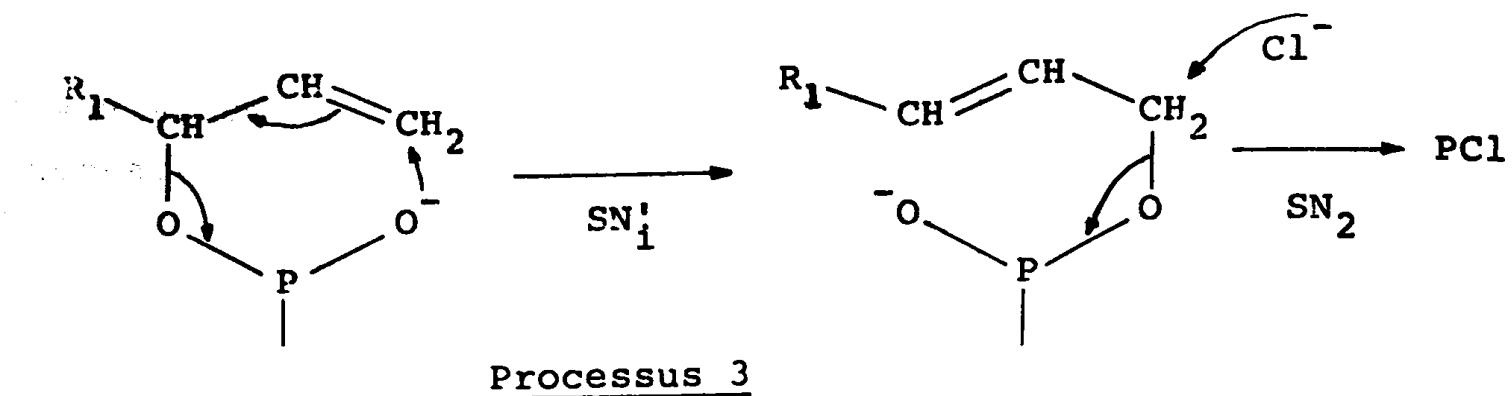
2) attaque des ions Cl^- sur des intermédiaires solvatés de structure proche de celle d'une paire d'ions, dans le cas des réactions (VII) et (VIII)



Processus 2

pouvant conduire à la formation de SCL ou de PCl suivant le pôle attaqué.

3) transposition des intermédiaires secondaires ou dérivés primaires et réactions de ceux-ci avec les ions Cl^- (processus $\text{SN}'_i - \text{SN}_2$).



En fait, les trois processus peuvent fort bien intervenir concurremment sans que l'on puisse facilement préciser leur participation relative.

Par ailleurs, dans l'hypothèse où seuls les processus 1 et 3 sont opérants, leur contribution relative doit dépendre de la vitesse d'attaque par Cl^- du dérivé secondaire et de la vitesse de transposition du dérivé secondaire en composé primaire. Il est à noter que la formation de PCl à partir du dérivé primaire soit être très rapide, ce qui exclut tout retour interne, car il a été montré qu'à partir du dérivé primaire on n'obtient que du chlorure primaire.

Enfin, une confirmation de l'absence de retour interne nous est donnée par des expériences réalisées à partir d'alcools optiquement actifs, le $S(+)\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$ et le $S(+)\text{i-C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$ qui ont conduit respectivement à $R(-)\text{CH}_3\text{-CHCl-CH=CH}_2$ et $R(-)\text{i-C}_4\text{H}_9\text{-CHCl-CH=CH}_2$ ayant une pureté optique au moins égale à 98% de celle de l'alcool de départ.

En ce qui concerne la paire d'ions à orientation rigide évoquée dans le processus 2, elle permettrait d'expliquer la formation du chlorure primaire sans faire appel à un mécanisme SN'_2 sur une entité quasi-covalente, mais également la conservation de la chiralité du carbone fonctionnel en partant d'un alcool optiquement actif.

En outre, l'absence de diène peut s'expliquer par le caractère trop faiblement nucléophile de la pyridine pour arracher un proton soit à un intermédiaire, soit aux produits finaux.

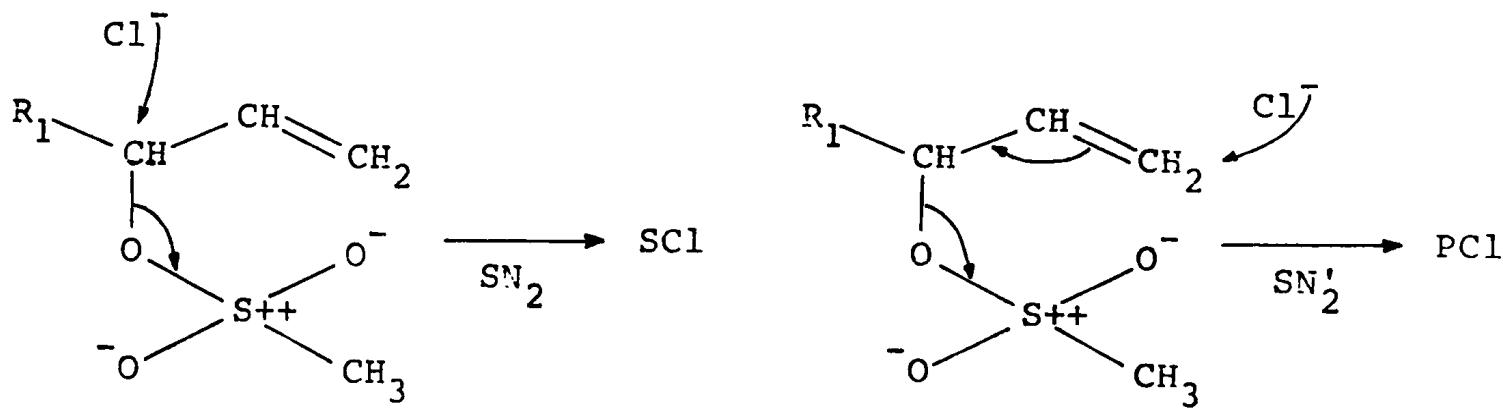
II - 2 - 2) Méthode au chlorure de méthanesulfonyle

On peut raisonnablement penser que le mésylate initialement formé se trouve exclusivement sous forme de dérivé secondaire.

En effet, le mécanisme généralement admis pour la formation de ces composés n'implique à aucun moment la rupture de la liaison C-O de l'alcool, donc la délocalisation de la double liaison du squelette allylique ne peut intervenir (49). Par ailleurs, dans le cas des alcools allyliques primaires, le mésylate peut être isolé et on vérifie que sa structure est exclusivement primaire.

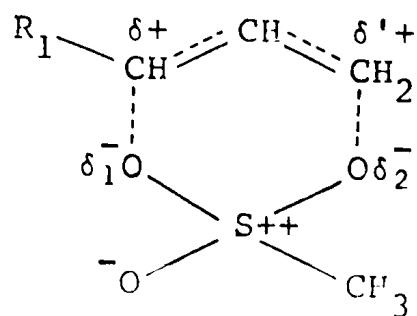
Dans ces conditions, on peut envisager les possibilités suivantes :

1') attaque des ions Cl^- sur le mésylate secondaire ayant une faible polarisation propre, la formation du chlorure secondaire se faisant par un processus $\text{S}_{\text{N}}2$, et celle du chlorure primaire par un processus de type $\text{S}_{\text{N}}'_2$.



Processus 1'

2') attaque des ions Cl^- sur le mésylate solvaté de structure plus proche de celle d'une paire d'ions à orientation rigide (21) du type :

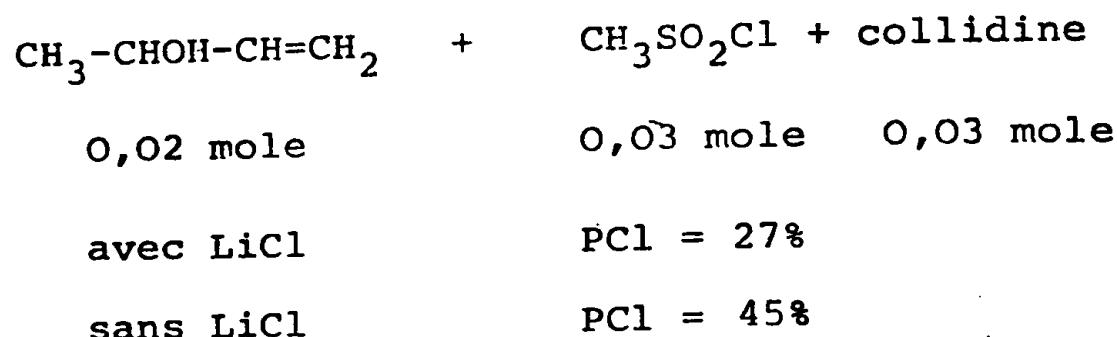


Processus 2'

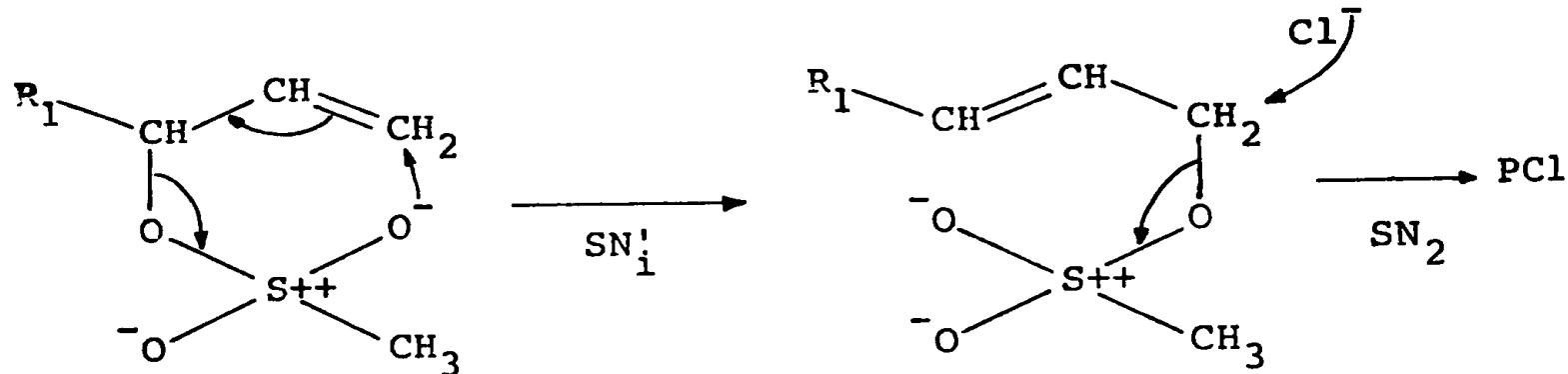
pouvant conduire à SCl ou PCl suivant le pôle attaqué par Cl^- .

Remarquons que si l'on opère en l'absence de chlorure de lithium, on doit, d'une part, ralentir le processus $\text{S}_{\text{N}}2$ sur le mésylate secondaire, et d'autre part, favoriser la formation de la paire d'ions en diminuant en force ionique du milieu.

L'expérience montre qu'effectivement on favorise dans ces conditions la formation du chlorure primaire.



3') transposition du mésylate secondaire en dérivé primaire et réaction de celui-ci avec les ions Cl^- du milieu (processus $\text{S}_{\text{N}}'_i - \text{S}_{\text{N}}_2$).



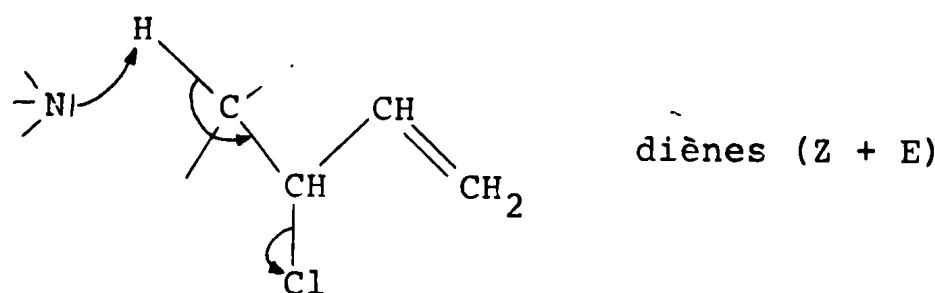
Processus 3'

Les conclusions à tirer de l'emploi de cette méthode sont tout à fait analogues à celles énoncées dans le cas précédent (III - 2 - 1) y compris l'utilisation d'alcools secondaires optiquement actifs.

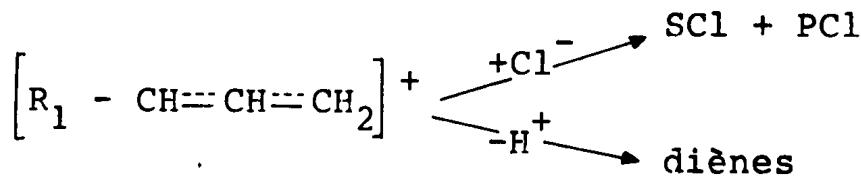
En outre, cette méthode donne moins de transposition que celle au chlorure de thionyle en présence de But_3N (cf. Tableau II). Cela est probablement dû à ce que, dans l'hypothèse du mécanisme cyclique envisagé en 3', le chlorure primaire se forme en

une seule étape à partir du chlorosulfite (21) au lieu de deux dans la méthode A (formation du mésylate primaire, puis l'action des ions Cl^-).

Enfin, le mécanisme de la formation des diènes ne peut être précisé avec rigueur. Ils peuvent se former à partir des chlorures, - essentiellement aux dépens des chlorures secondaires, - par arrachement d'un proton par l'amine présente dans le milieu



mais on peut aussi envisager l'effondrement de la paire d'ions conduisant au carbocation allylique évoluant vers un mélange de chlorures et de diènes (21).



Par ailleurs, nous avons constaté que, dans les conditions de l'expérience, la racémisation (sans transposition) de (+)SCL est lente : dans le DMF à 20°C, et en présence de LiCl à la même concentration, le taux de racémisation atteint 40% au bout de 43 heures.

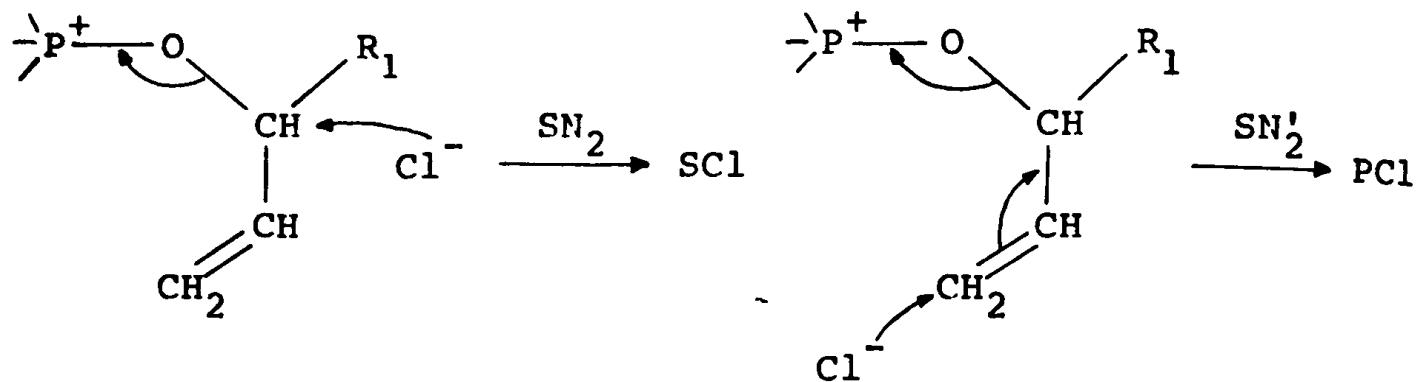
Ces considérations concernant les mécanismes mis en jeu, nous permettent de conclure que pour la préparation d'un chlorure optiquement actif, aucune précaution particulière n'est nécessaire pour la séparation du chlorure du milieu réactionnel.

III - 2 - 3) Méthode d'ARBOUZOV et réactions dérivées

Dans les trois méthodes utilisées, l'intermédiaire est un sel d'alcoyloxyphosphonium triphénylé : méthodes A et C (50,51) ou trisdiméthylaminé : méthode B

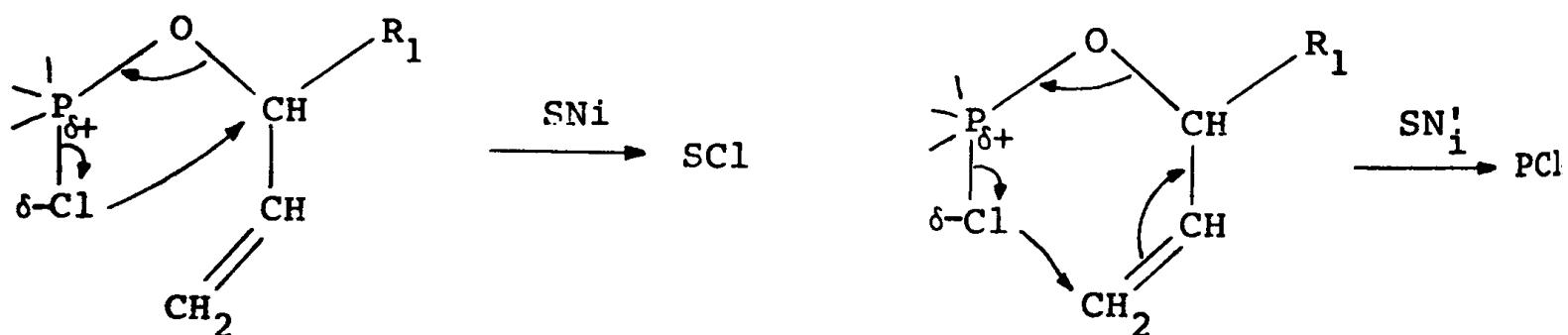
Ce sel offre plusieurs possibilités d'évolution :

1") attaque des ions Cl^- sur ce sel faiblement polarisé, la formation de chlorure secondaire se faisant par un processus SN_2 et celle du chlorure primaire par un processus de type SN'_2 .



Processus 1"

2") formation d'un intermédiaire polarisé, où le phosphore serait pentacoordiné, et pouvant évoluer par processus SN'_i à quatre centre conduisant au chlorure secondaire ou par SN'_i à six centres conduisant au chlorure primaire.



Processus 2"

3") décomposition du cation alcoyloxyphosphonium donnant soit l'oxyde de triphénylphosphine (méthodes A,C), soit l'hexaméthylphosphotriamide (méthode B) et un carbocation allylique évoluant en un mélange de chlorures et de diènes.

La voie 1" paraît la plus probable : en effet, elle conserve la chiralité du carbone fonctionnel tout au moins dans le cas des alcools optiquement actifs utilisés ($R_1 = \text{CH}_3$ et $i\text{-C}_4\text{H}_9$).

Par ailleurs, elle est compatible avec la variation importante dans les rendements en chlorures primaires quand on passe d'un moins bon ($\text{P}_3\text{O}^+-\text{O}-$) à un meilleur ($(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3\text{P}^+-\text{O}-$) groupe partant.

La voie 2" semble devoir être exclue pour des considérations de stabilité. Les composé pentacoordinés du phosphore sont, en effet, moins stables que les dérivés tricoordinés et tétracoordinées, et dans le cas d'une liaison phosphore-halogène, la polarisation est telle que la structure est plutôt celle d'un sel de phosphonium (39).

En outre, la voie SN_i à quatre centres conduirait à un chlorure secondaire de même configuration que l'alcool de départ, et ce n'est pas ce que l'on observe dans le cas des alcools optiquement actifs étudiés (50).

De même, doit-on exclure la voie 3", car d'une part, la composition des chlorures formés est trop en faveur du chlorure secondaire pour résulter d'une attaque d'ions Cl^- sur un carbocation allylique (17), et, d'autre part, le chlorure secondaire obtenu serait partiellement racémisé : or, ce n'est pas le cas.

En ce qui concerne les diènes, il n'est pas nécessaire de faire appel à la voie 3" pour expliquer leur formation. En effet, des travaux ont montré (23) qu'en présence de HMPT, la basicité et la nucléophilie de l'ion Cl^- sont exaltées, ce qui le rend parfaitement capable d'arracher un proton du cation alcoyloxyphosphonium ou des chlorures déjà formés.

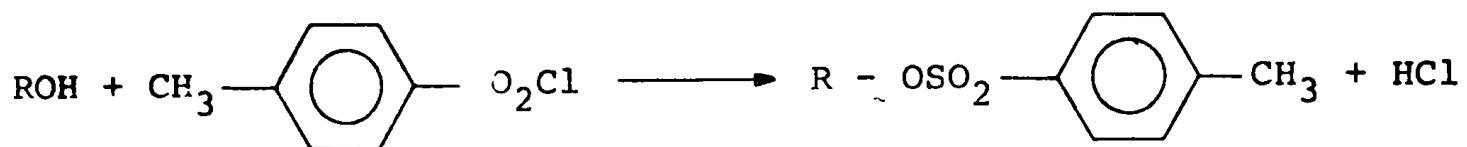
La réactivité des ions chlorures se manifeste de plus, dans le cas de chlorure optiquement actif, par une racémisation rapide (environ 30% en quatre heures à 20°C) sans toutefois engendrer de chlorure transposé.

Notons, enfin, que pour la méthode C, il a été envisagé une explication faisant appel à un mécanisme radicalaire (52), mais que cette interprétation ne semble pas devoir se confirmer par nos expériences : l'inversion de configuration pratiquement totale au niveau du carbone lors de la transformation alcool-chlorure exclut la participation importante d'un intermédiaire radicalaire.

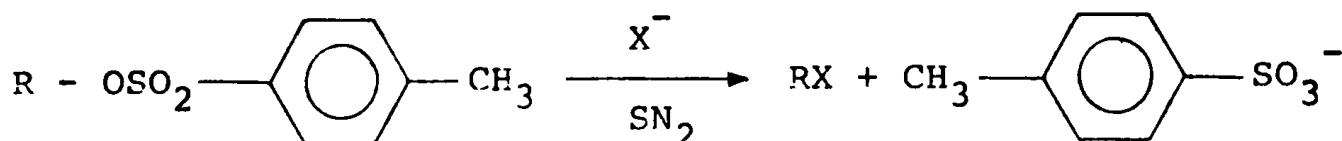
IV) AUTRES ESSAIS DE SYNTHESE

IV - 1) Méthode au paratoluènesulfonate (tosylate) d'alcoyle

La littérature présente de nombreux exemples de conversion d'alcools en halogénures en utilisant comme intermédiaire un tosylate (53, 54) obtenu directement à partir de l'alcool suivant :



Cet intermédiaire est particulièrement réactif et peut être transformé en halogénure dans différentes conditions opératoires (55, 56)



La substitution nucléophile peut suivre dans ce cas un processus SN_2 quasi parfait et conduire à des halogénures optiquement actifs ayant une pureté optique voisine de celle de l'alcool de départ (55).

Encouragé par cette perspective, nous avons essayé de synthétiser les tosylates des alcools allyliques secondaires R-CHOH-CH=CH_2 .

PRIB et MALINOVSKII (57) signalent la grande instabilité des tosylates allyliques primaires et malgré plusieurs tentatives, ils n'ont pu préparer et isoler de tosylates allyliques secondaires.

Nous avons également constaté lors de plusieurs essais l'impossibilité d'obtenir ces mêmes composés. Dans les conditions opératoires utilisées se forment uniquement des diènes qui pourraient être leurs produits de décomposition.

Nous avons adapté la préparation utilisant un méthane-sulfonate comme intermédiaire réactionnel en essayant de préparer le tosylate *in situ* et de le faire réagir avec LiCl au sein du DMF.

Les résultats obtenus sont voisins de ceux auxquels conduit l'utilisation du chlorure de thionyle dans l'éther, en présence de tributylamine.

	SCl	PCl	diène(s)
$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$	63%	37%	-
$\text{i-C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$	47,5%	37,5%	15%

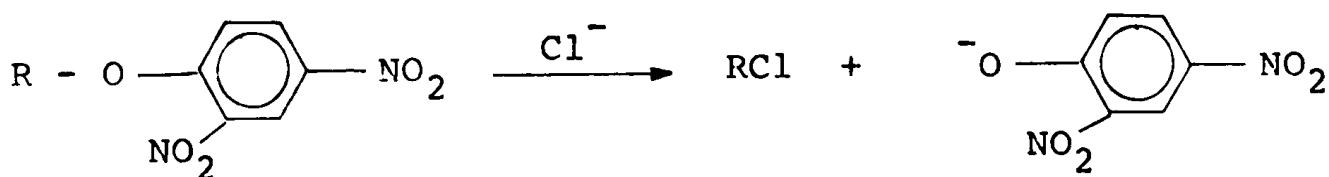
Cependant, la réaction est très lente (plusieurs jours à l'ambiente pour $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$) et l'action de LiCl sur les chlorures formés provoque un réarrangement en faveur du chlorure primaire.

Cette méthode ne paraît donc pas avoir d'avantage particulier, bien qu'elle puisse être appliquée aisément à des alcools allyliques primaires (58).

IV - 2) Méthode à l'éther dinitrophénylique

Notre attention s'est également portée sur une méthode de synthèse de chlorures mise au point récemment (59) et qui permet d'obtenir un composé allylique primaire - avec un bon rendement et une faible transposition, - à partir de l'alcool correspondant.

Cette voie préparative consiste à former tout d'abord un éther oxyde cristallisé, donc facile à purifier, dérivé du 2,4 dinitrobenzène, puis à le traiter par LiCl dissous dans le HMPT.



Cette méthode appliquée à des alcools allyliques secondaires a conduit à la formation de chlorures métamères avec prédominance du chlorure secondaire ($\approx 95\%$) à partir de $\text{C}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$. D'autres essais effectués avec des alcools plus encombrés, tel que $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-CHOH-CH=CH}_2$ et $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$ ont également conduit à un mélange. Dans ces deux cas, la formation des chlorures étant lente, la transposition de SCl en PCl a lieu sous l'action des ions Cl^- du milieu et le mélange final renferme presque uniquement du chlorure primaire, ce qui n'est pas le but recherché.

V) PARTIE EXPERIMENTAL

V - 1) Matières premières.

La méthode classique qui consiste à condenser dans l'oxyde d'éthyle l'organomagnésien préparé à partir de l'halogénure RX sur l'acroléine a été utilisé pour R=CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$.

Dans le cas où $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7$ et $t\text{-C}_4\text{H}_9$, le rendement est mauvais (environ 10%) et une autre méthode a dû être utilisée.

Pour préparer ces deux alcools, nous avons condensé l'organomagnésien préparé à partir du chlorure de vinyle dans le THF (60) sur les aldéhydes isobutyriques et pivalique. Après distillation de tous ces produits, leur pureté fut contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. (Colonne Carbowax 20 M 15% sur chromosorb W, 4 m \times 1/4' 70-120°C). Elle était toujours supérieure à 99%, ces alcools étant en particulier exempts de leurs isomères primaires.

Constantes physiques

R	Eb	n_D^{20}	Litt.
CH_3	97°C	1,4140	$n_D^{20} = 1,4137$ (61)
C_2H_5	115°C	1,4240	$n_D^{25} = 1,4223$ (62)
C_3H_7	134°C	1,4285	$n_D^{16} = 1,4269$ (63)
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	124°C	1,4210	$n_D^{15,6} = 1,4316$ (64)
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	55°C/ 12mmHg	1,4330	$n_D^{20} = 1,4336$ (65)
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	58°C/ 15mmHg	1,4251	$n_D^{21} = 1,4285$ (66)
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	131°C	1,4320	$n_D^{25} = 1,4280$ (67)

En spectroscopie infra-rouge, tous ces alcools possèdent certain nombre de bandes caractéristiques :

$-\text{CH} = \text{CH}_2$	$\nu(\text{CH}_2)$ à $3005 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ et 3080 cm^{-1}
	$\delta(\text{CH})$ à $915 - 920 \text{ cm}^{-1}$, $980 - 990 \text{ cm}^{-1}$ et 1420 cm^{-1}
	$\nu(\text{C}=\text{C})$ à $1635 - 1640 \text{ cm}^{-1}$

V - 2) Synthèse des chlorures

- Méthode au trichlorure de phosphore

Les essais ont été menés de la façon suivante : un centième de mole d'alcool auquel on ajoute $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole de pyridine anhydre ($\approx 0,2 \text{ cm}^3$) distillée sur potasse, est refroidi par un mélange glace-alcool.

On ajoute alors en agitant $3 \cdot 10^{-2}$ mole de trichlorure de phosphore (0,52 g), suffisamment lentement pour que la température ne dépasse pas 0°C .

Lorsque tout le chlorure a été versé, on enlève le bain refroidissant et on maintient l'agitation pendant deux heures à la température ambiante.

Au bout de cette durée, la réaction est terminée et le mélange réactionnel se sépare en deux phases liquides.

La phase supérieure est décantée, lavée avec un peu d'eau froide, puis séchée sur sulfate de magnésium.

Le mélange obtenu est alors analysé par C.P.C. sur colonne $\beta\beta'$ thiodipropionitrile à 20% sur chromosorb W($6 \text{ m} \times 1/4"$, $60-80^\circ\text{C}$).

- Méthode au mésylate

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

$2 \cdot 10^{-2}$ mole d'alcool est dissoute dans $3,9 \text{ cm}^3$ de

2,4,6 triméthylpyridine ($3 \cdot 10^{-2}$ mole), puis on ajoute 1,1 g de chlure de lithium anhydre ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole) dissous au préalable dans 20 cm^3 de diméthylformamide. L'ensemble est refroidi à 0°C et l'on introduit goutte à goutte en agitant $2,35 \text{ cm}^3$ ($3 \cdot 10^{-2}$ mole) de chlorure de méthanesulfonyle.

Après la fin de l'introduction (environ une heure), on continue l'agitation à température ambiante. Le précipité formé est essoré et la solution obtenue est analysée en CPG sur la colonne déjà citée au paragraphe précédent. Les essais avec le chlorure de paratoluène sulfonyle ont été effectués sur des quantités et dans des conditions analogues.

- Méthode d'ARBOUZOV et réaction dérivées

Méthode A

- Triphénylphosphine et tétrachlorure de carbone :

10^{-2} mole d'alcool et 10^{-2} mole de triphénylphosphine sont dissoutes dans 5 cm^3 de CCl_4 .

Au bout de 24 à 48 heures à température ambiante, un précipité blanc s'est formé : c'est l'oxyde de triphénylphosphine.

La solution est filtrée et le mélange est analysé en C.P.G.

Méthode B

- Trisdiméthylaminophosphine et tétrachlorure de carbone

10^{-2} mole d'alcool est dissoute dans un mélange de 5 cm^3 de CCl_4 et de 10 cm^3 d'oxyde d'éthyle anhydre. La solution est refroidie vers -70°C par un mélange acétone-carboglace, puis on ajoute lentement (en deux heures environ) sous forte agitation, 2 cm^3 de trisdiméthylaminophosphine (10^{-2} mole) en solution dans 5 cm^3 d'oxyde d'éthyle anhydre.

Après la fin de l'introduction, on laisse la solution revenir à l'ambiente et on continue l'agitation pendant deux heures.

La solution est ensuite analysée en C.P.G. dans les mêmes conditions que pour les autres méthodes.

Méthode C

A une solution de 10^{-2} mole de N-chlorosuccinimide dans 50 cm^3 de THF, ou d'oxyde d'éthyle anhydre, on ajoute goutte à goutte et en agitant 2,62 g de triphénylphosphine (10^{-2} mole) dissous dans le THF ou l'éther.

Une réaction exothermique a lieu avec formation d'une phase solide. On ajoute alors en maintenant une agitation vigoureuse 10^{-2} mole d'alcool en solution dans 10 ml de THF ou d'oxyde d'éthyle.

La réaction est terminée lorsque tout le solide a disparu. On lave alors la phase organique à l'eau, on la sèche sur Na_2SO_4 anhydre, puis on l'analyse en C.P.G. également sur colonne $\beta\beta'\text{thiodipropionitrile}$.

V - 3) Isolement et purification des chlorures

En utilisant des quantités plus importantes (quelques cm^3), nous avons obtenu suffisamment de chlorures pour pouvoir les séparer par distillation.

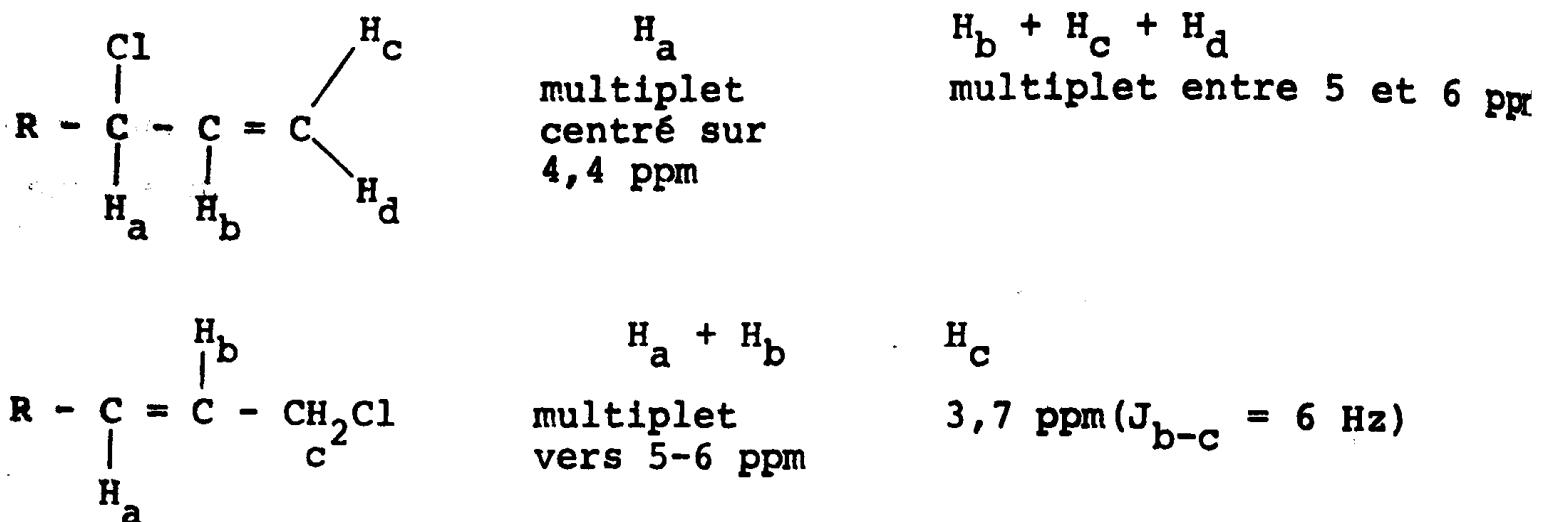
Lorsque la distillation s'est révélée inadéquate (points d'ébullition trop voisins), les métamères ont pu être isolés par C.P.G. préparative (colonne $\beta\beta'\text{thiodipropionitrile}$, 6 m x 3/8').

Caractéristiques physico-chimiques :

Spectres Infra-rouges :

SCl :	$\nu(\text{CH}_2)$ à 3080 cm^{-1}
	$\delta(\text{CH})$ à 920, 980 et 1420 cm^{-1}
	$\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1640 cm^{-1}
P_ECl :	$\nu(\text{CH}_2)$ à 3010 cm^{-1}
	$\delta(\text{CH})$ à 960-970 cm^{-1}
	$\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1665 - 1675 cm^{-1}
P_ZCl	$\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1655 cm^{-1}
	$\delta(\text{CH})$ vers 675 cm^{-1}

Spectres RMN



V - 4) Chlorures optiquement actifs

Les chlorures optiquement actifs ont été obtenus de la même façon que les racémiques et isolés du milieu par C.P.G. préparative sur colonne $\beta\beta'$ 'thiodipropionitrile.

Dans toutes les méthodes décrites, la pureté optique du chlorure secondaire était pratiquement égale à celle de l'alcool de départ.

Méthode	Alcool	Pureté optique de l'alcool	Pureté optique du chlorure
$SOCl_2 + TBA$ dans Et_2O	(+) $CH_3CHOH-CH=CH_2$	81,6%	80,9%
$PCl_3 +$ pyridine	(+) $CH_3CHOH-CH=CH_2$	57,4%	56,6%
$PCl_3 +$ pyridine	(+) $i-C_4H_9-CHOH-CH=CH_2$	30,6%	30,6%*
A	(-) $CH_3CHOH-CH=CH_2$	67,7%	67,4%
B	(-) $CH_3CHOH-CH=CH_2$	67,7%	67,2%
C	(+) $CH_3CHOH-CH=CH_2$	98,4%	98,1%

* : voir quatrième partie

DEUXIEME PARTIE

METHODES D'ETUDE DE REACTIONS SOLVOLYTIQUES

I) INTRODUCTION

La détermination des constantes de vitesse des réactions solvolytiques des éthers halohydriques en milieu hydroxylé se heurte à certaines difficultés lorsque la mesure expérimentale est portée sur la concentration de l'hydracide formé en fonction du temps.

En effet, l'éthérification halohydrique du solvant, généralement possible, peut soustraire à la mesure une partie de l'acide formé.

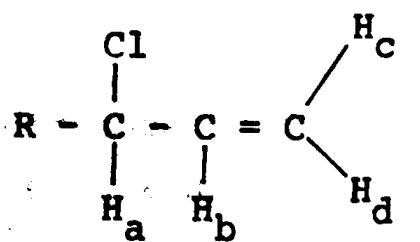
Cette perturbation peut être faible ou importante. Cela dépend de plusieurs facteurs, notamment de la nature de l'éther halohydrique, de celle du milieu hydroxylé, de la température...

On peut essayer d'éliminer cette perturbation en opérant en présence d'un adjuvant qui, réagissant uniquement sur l'hydracide formé, le maintienne sous une forme accessible à la mesure.

On peut également considérer la réaction d'éthérification du solvant comme faisant partie, en même temps que la solvolysé, d'un système réactionnel complexe, pour lequel on peut établir des équations cinétiques et essayer d'en tirer les constantes de vitesse vraies.

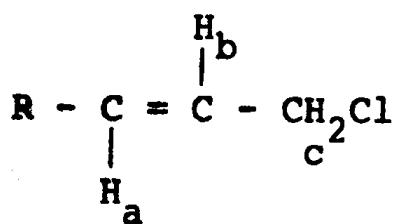
Des solutions relevant de ces deux méthodes ont été élaborées antérieurement au laboratoire.

Spectres RMN



H_a
multiplet
centré sur
4,4 ppm

$H_b + H_c + H_d$
multiplet entre 5 et 6 ppm



$$H_a + H_b$$

multiplet
vers 5-6 ppm

H_c
3,7 ppm ($J_{b-c} = 6$ Hz)

V - 4) Chlorures optiquement actifs

Les chlorures optiquement actifs ont été obtenus de la même façon que les racémiques et isolés du milieu par C.P.G. préparative sur colonne $\beta\beta'$ 'thiodipropionitrile.

Dans toutes les méthodes décrites, la pureté optique du chlorure secondaire était pratiquement égale à celle de l'alcool de départ.

Méthode	Alcool	Pureté optique de l'alcool	Pureté optique du chlorure
$\text{SOCl}_2 + \text{TBA}$ dans Et_2O	(+) $\text{CH}_3\text{CHOH-CH=CH}_2$	81,6%	80,9%
$\text{PCl}_3 + \text{pyridine}$	(+) $\text{CH}_3\text{CHOH-CH=CH}_2$	57,4%	56,6%
$\text{PCl}_3 + \text{pyridine}$	(+) $i-\text{C}_4\text{H}_9\text{-CHOH-CH=CH}_2$	30,6%	30,6%*
A	(-) $\text{CH}_3\text{CHOH-CH=CH}_2$	67,7%	67,4%
B	(-) $\text{CH}_3\text{CHOH-CH=CH}_2$	67,7%	67,2%
C	(+) $\text{CH}_3\text{CHOH-CH=CH}_2$	98,4%	98,1%

* : voir quatrième partie

DEUXIEME PARTIE

METHODES D'ETUDE DE REACTIONS SOLVOLYTIQUES

I) INTRODUCTION

La détermination des constantes de vitesse des réactions solvolytiques des éthers halohydriques en milieu hydroxylé se heurte à certaines difficultés lorsque la mesure expérimentale est portée sur la concentration de l'hydracide formé en fonction du temps.

En effet, l'éthérification halohydrique du solvant, généralement possible, peut soustraire à la mesure une partie de l'acide formé.

Cette perturbation peut être faible ou importante. Cela dépend de plusieurs facteurs, notamment de la nature de l'éther halohydrique, de celle du milieu hydroxylé, de la température...

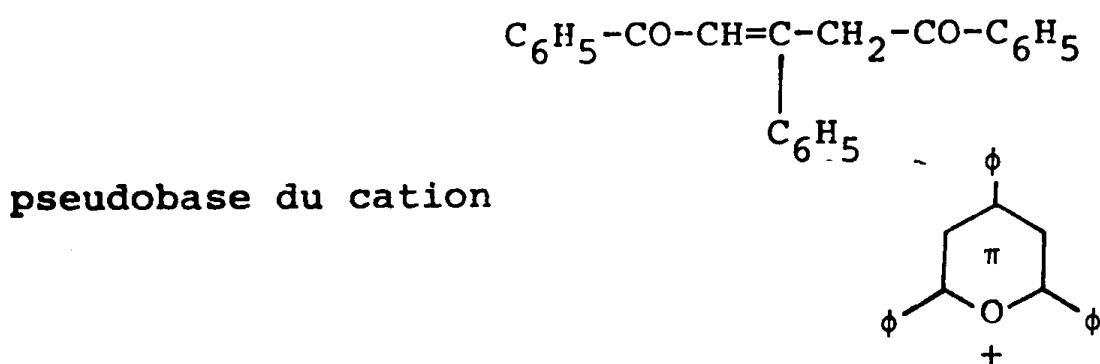
On peut essayer d'éliminer cette perturbation en opérant en présence d'un adjuvant qui, réagissant uniquement sur l'hydracide formé, le maintienne sous une forme accessible à la mesure.

On peut également considérer la réaction d'éthérification du solvant comme faisant partie, en même temps que la solvolysé, d'un système réactionnel complexe, pour lequel on peut établir des équations cinétiques et essayer d'en tirer les constantes de vitesse vraies.

Des solutions relevant de ces deux méthodes ont été élaborées antérieurement au laboratoire.

Dans le domaine des adjuvants, il a été montré (68) que des bases organiques telles que les γ -pyrones réduisent sensiblement la perturbation due à l'éthérification du solvant, mais qu'elles sont trop faibles pour capter irréversiblement l'acide chlorhydrique.

Par contre, il a été établi que la dicétone éthylénique de formule



conduit, en présence de HCl, très rapidement et irréversiblement au chlorure de ce cation, avec élimination d'une molécule d'eau (69, 70).

L'expérience a montré que cette pseudobase, incorporée en milieu solvolytique, bloquait l'acide chlorhydrique sous une forme dosable de façon très satisfaisante (71). Par ailleurs, en assimilant la réaction de solvolysé et celle de l'éthérification du solvant à une suite de réactions du premier ordre et irréversibles, une méthode a été développée permettant la détermination graphique des deux constantes de vitesses (72).

Il a paru utile d'effectuer la comparaison directe de ces deux méthodes sur la solvolysé d'un même halogénure organique.

En effet, l'adjonction de l'adjuvant pourrait entraîner l'apparition d'autres inconvénients liés à la modification du milieu, notamment par l'apparition d'une quantité supplémentaire d'eau au cours de la réaction.

La méthode graphique peut aussi se montrer incertaine dans la mesure où elle implique un modèle cinétique fixé à l'avance, les calculs ayant été faits pour une suite de deux

Tableau VII

Solvolyse de $C_6H_5CH_2Cl$ par C_2H_5OH

Conc. $C_6H_5CH_2Cl = M/60$. Conc. $H_2O = 3 \cdot 10^{-3} \%$ T = $80^\circ C$

Avec adjuvant

Sans adjuvant

temps en heures	% de Cl minéralisé	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}	temps en heures	% de Cl minéralisé
10	18	5,502	10	15,5
20	32,5	5,449	20	23
30	44,5	5,446	30	26
40	54,5	5,463	40	25,5
50	62,5	5,444	50	23,5
60	69,5	5,492	60	21,5
70	75,5	5,542	70	19,5
80	79,5	5,496	80	18,5
90	83,5	5,555	90	17,5
110	86	5,455	110	15

$$\bar{k}_1 = 5,484 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$k_1 (\text{droite}) = (5,50 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

maximum :

% de Cl : $26,25 \pm 0,25$ $t = 33 \text{ h} \pm 1 \text{ h.}$

Tableau VIII

Solvolyse de $C_6H_5CH_2Cl$ par CH_3OH Conc. $C_6H_5CH_2Cl = M/60$ Conc. $H_2O = 4 \cdot 10^{-3} \%$ $T = 60^\circ C$

Avec adjuvant

Sans adjuvant

temps en heures	% Cl minéralisé	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}	temps en heures	% Cl minéralisé
10	11,5	3,396	10	12
20	22	3,451	20	21,5
30	30,5	3,370	30	29,5
40	38,5	3,376	40	35,5
50	45,5	3,373	50	39,5
60	52	3,398	70	44
70	58	3,443	80	44,5
80	63	3,453	100	42
90	67	3,422	120	39
100	71	3,439	150	34
110	74	3,402	180	31
120	77	3,403	225	26,5
150	84,5	3,449	275	22,5

maximum :

$$\bar{k}_1 = 3,413 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$\% Cl = 44,5 \pm 0,5$$

$$k_1 (\text{droite}) = (3,41 \pm 0,04) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$t = 80 \text{ h} \pm 3 \text{ h.}$$

réactions irréversibles et du premier ordre. Or, il a été montré (73, 74, 75) que l'ordre de la réaction d'éthérification des alcools par les hydracides variait en fonction de la température et de la structure de l'alcool.

Nous avons donc été amenés à utiliser dans ces essais le chlorure de benzyle, dont la réactivité est comparable à celles des dérivés allyliques, mais qui, contrairement à ces derniers, ne conduit qu'à un seul composé final.

Nous avons effectué cette étude dans l'éthanol, puis dans le méthanol à différentes températures et diverses teneurs en eau du milieu réactionnel, en l'absence et en présence de pseudobase.

II) RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - 1 - Solvolyses en présence de pseudobase

Dans les Tableaux VII et VIII sont donnés des exemples d'étude cinétique dans le méthanol et l'éthanol anhydres, en présence de pseudobase. On constate que ces réactions suivent parfaitement l'ordre 1 pour des taux de transformation allant de 10 à 85%.

Les différentes valeurs sont résumées dans le Tableau IX.

Tableau IX



$C = M/60$ avec pseudobase $k \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

T/ROH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
50°C	12,6 ^{+0,4}	-
60°C	34,1 ^{+0,4}	8,5 ^{+0,2}
70°C	86 ⁺²	22,1 ^{+0,5}
80°C	207 ⁺⁴	55,0 ^{+0,6}
90°C	-	130 ⁺³

II - 2) Solvolyses en l'absence de pseudobase

Les courbes cinétiques sans adjvant (Fig.1 et Fig.4) présentent une partie croissante avec le temps, passent par un maximum puis décroissent.

Dans le Tableau X sont indiquées les valeurs des taux de transformation maximum (β_{\max}) et les temps auxquels ils sont atteints (t_{\max}).

Tableau X



$C = \text{M}/60$ sans pseudobase

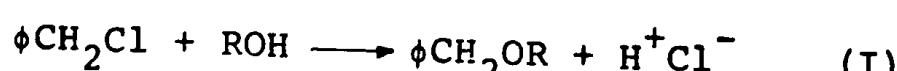
T/ROH	CH ₃ OH		C ₂ H ₅ OH	
	β_{\max} %	t_{\max} en h.	β_{\max} %	t_{\max} en h.
50°C	49,5 ± 0,5	300 ± 30	-	-
60°C	44,5 ± 0,5	80 ± 3	35,5 ± 1,5	290 ± 20
70°C	42 ± 0,5	35 ± 3	30,7 ± 0,5	98 ± 6
80°C	36,2 ± 0,2	11 ± 1	26,2 ± 0,5	33 ± 1
90°C	-	-	20,5 ± 0,5	11 ± 1

III) DISCUSSION

III - 1) Principe de la méthode

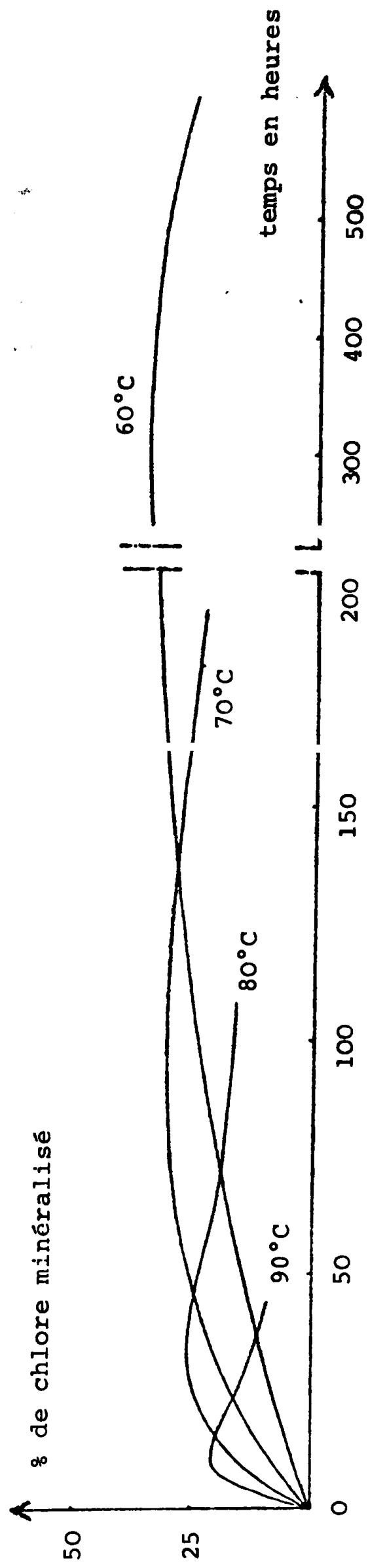
Avant d'aborder les résultats cinétiques proprement dits, considérons les réactions successives qui ont lieu dans le milieu étudié.

Il y a d'abord solvolysé du chlorure :

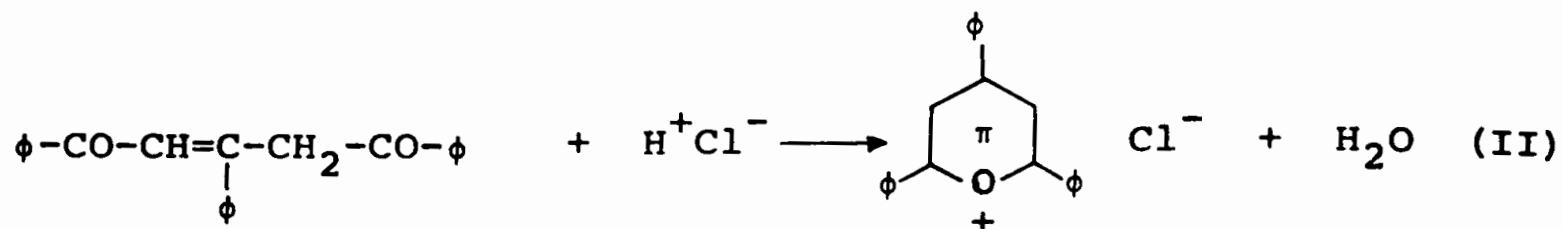


Cette réaction est du premier ordre en milieu éthanol anhydre (76) et des études faites en milieu eau-alcool ont confirmé cet ordre

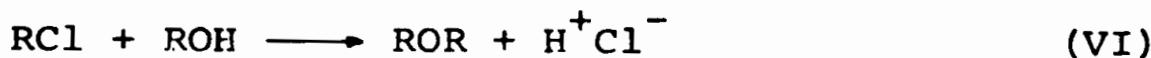
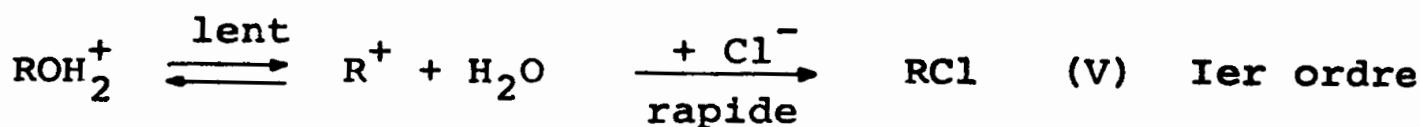
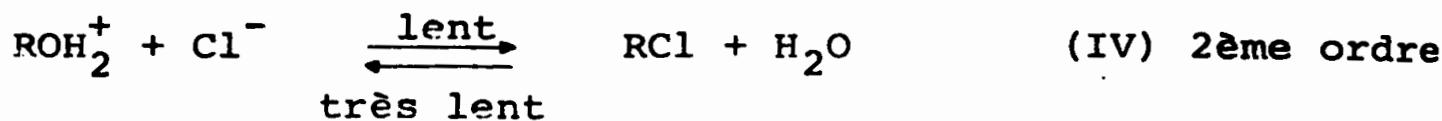
FIGURE 1
ETHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZYLE (SANS ADJUVANT)
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



Si l'on opère en présence de l'adjuvant, cette réaction lente est suivie par une réaction très rapide.

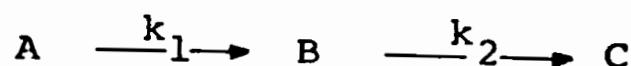


Si l'on opère sans adjuvant, l'acide chlorhydrique formé éthérifie des molécules du solvant, donnant lieu au schéma réactionnel suivant, qui résume les données bibliographiques (74, 80, 81) :



La réaction (VI) peut être négligée par rapport aux réactions (IV) et (V).

Nous constatons que la réaction d'éthérification du solvant peut présenter l'ordre 2 ou l'ordre 1. Cette constatation est très importante, car elle détermine la possibilité d'utilisation de la méthode mathématique déjà élaborée pour les solvolyses, assimilant l'ensemble du système réactionnel à une suite de deux réactions irréversibles et du premier ordre.



En supposant cette condition remplie, nous pouvons écrire :

$$-\frac{dx_A}{dt} = k_1 x_A$$

$$\frac{dx_B}{dt} = k_1 x_A - k_2 x_B$$

où x_A , x_B et x_C représentent les concentrations en A, B et C à l'instant t .

L'intégration classique conduit pour B qui est l'entité sur laquelle est portée notre mesure expérimentale, à l'expression :

$$x_B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

où A_0 est la concentration initiale en A.

En posant $\beta = x_B/A_0$ $K = k_2/k_1$ et $\tau = k_1 t$

la relation précédente s'écrit :

$$\beta = \frac{1}{K - 1} \left[e^{-\tau} - e^{-K\tau} \right]$$

Cette expression représente la courbe expérimentale qui est construite connaissant β (% de chlore minéralisé) en fonction de t .

On peut montrer (82) que la courbe $\beta = f(t)$ présente un maximum pour

$$t_{\max} = \frac{1}{K - 1} \text{ Log } K \text{ et alors } \beta_{\max} = K \cdot e^{\frac{K}{1-K}}$$

La valeur de K étant supposée constante au cours de la réaction, les opérations de calcul et les déterminations graphiques se résument comme suit :

- a) On trace la courbe $\beta_{\max} = f(K)$, puis, pour une courbe expérimentale donnée $\beta = f(t)$, connaissant β_{\max} , on en déduit K.
- b) On relève une série de β sur la courbe expérimentale et les temps correspondants.
- c) On utilise les abaques $K = f(\log \tau)$, calculées une fois pour toutes par approximations successives (83) et pour diverses valeurs de β .

Connaissant K , pour chaque β choisi, on déduit sur l'abaque le τ correspondant, d'où la valeur de k_1 , puisque t est également connu, à partir de la courbe expérimentale.

d) Ayant déterminé k_1 , on obtient facilement k_2 par la relation $K = k_2/k_1$.

Ainsi, la constante de la réaction solvolytique et celle de la réaction d'éthérification sont déterminées toutes les deux à partir de la seule courbe expérimentale $\beta = f(t)$.

III - 2) Ethanolyse

Nous avons relevé sur les courbes les valeurs de β et de t à partir desquelles nous avons déterminé successivement $K = k_2/k_1$, et finalement k_1 et k_2 .

Résultats : $T = 90^\circ\text{C}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ % H₂O)
 $\beta_{\max} = (20,5 \pm 0,5) \%$
 $K = 2,7 - 2,75$

Le détail des calculs est indiqué seulement pour une température.

β	temps en h.	$\tau \times 100$	$k_1 \times 10^5$ en s^{-1}
5%	1,1-1,2	19,45-19,59	1,228-1,237
10%	2,4-2,5	11,70-11,75	1,300-1,360
15%	4,4	5,370-5,383	1,245-1,360

$$k_1 = (1,29 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$T = 80^\circ\text{C}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ % H₂O)
 $\beta_{\max} = (26,25 \pm 0,25) \%$
 $K = 1,8 - 1,9$

β	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}	
5%	5,600 - 5,625	
10%	5,583 - 5,636	$k_1 = (5,60 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} s^{-1}$
15%	5,619 - 5,698	
20%	5,560 - 5,599	$k_2 = (10,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} s^{-1}$
25%	5,46 - 5,78	

T = 70°C

$$\beta_{\max} = (30,75 \pm 0,25)\%$$

$$K = 1,37-1,42$$

β	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}
5%	2,687 - 2,690
10%	2,645 - 2,658
15%	2,535 - 2,552
20%	2,413 - 2,435
25%	2,432 - 2,477

$$k_1 = (2,55 \pm 0,15) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$k_2 = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

T = 60°C ($3 \cdot 10^{-3}\%$ H₂O)

$$\beta_{\max} = (34 - 37)\%$$

$$K = 1,0 - 1,15$$

β	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}
5%	1,127 - 1,132
10%	1,034 - 1,044
15%	1,013 - 0,997
20%	0,961 - 0,985
25%	0,936 - 0,980
30%	0,907 - 0,979

k_1 décroît de $11,3 \cdot 10^{-7} s^{-1}$

à $9 \cdot 10^{-7} s^{-1}$

La comparaison des valeurs de k_1 obtenues par cette méthode avec celles citées dans le Tableau IX nous conduit à faire quelques remarques.

Aux températures les plus élevées, 90°C et 80°C, l'accord des valeurs de k_1 trouvées par les deux méthodes est excellent. A la température de 70°C, l'accord est moins bon, et à 60°C, il est franchement mauvais.

A cette dernière température, les valeurs de k_1 trouvées pour diverses valeurs de β décroissent régulièrement de $11,3 \times 10^{-7}$ à $9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Si l'on se réfère aux courbes sans pseudobase représentées dans la figure 1, on constate que la séquence des vitesses initiales suit la température. Par contre, le taux maximal du chlore minéralisé augmente, et il est atteint de plus en plus tard, au fur et à mesure que la température s'abaisse.

Ces variations suggèrent que la réaction d'éthérification du solvant est plus affectée que la solvolysé par la température et qu'elle doit donc avoir une énergie d'activation plus grande. Avant d'essayer de donner une explication aux divergences constatées entre les deux méthodes à 70°C et à 60°C, nous avons étudié l'influence de deux facteurs :

- a) la concentration de la pseudobase par rapport à celle du chlorure de benzyle
- b) la présence des faibles teneurs en eau sur les essais avec et sans pseudobase.

Nous avons opéré à T = 80°C avec une quantité de pseudobase correspondant à sa limite de solubilité dans l'alcool, mais aucune variation de la constante de vitesse n'a été observée par rapport à la valeur trouvée avec un léger excès de pseudobase.

Les résultats des mesures cinétiques à T = 80°C en présence de 0,1% et 1% d'eau sont consignés dans les Tableaux XI et XII.

En ce qui concerne les essais avec pseudobase, on constate que l'adjonction de 0,1% d'eau ne modifie en rien la valeur de k_1 qui reste égale à $(5,49 \pm 0,07) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ dans les deux cas.

Tableau XI

Solvolyse de $C_6H_5CH_2Cl$ par C_2H_5OH Conc. $C_6H_5CH_2Cl = M/60$ Conc. $H_2O = 0,1\%$ $T=80^\circ C$

Avec adjuvant

Sans adjuvant

temps en heures	% de Cl minéralisé	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}	temps en heures	% de Cl minéralisé
10	18	5,502	10	20
20	32,5	5,449	20	28
30	44,5	5,446	30	31,5
40	54,5	5,463	40	32,5
50	62,5	5,444	50	32
60	69,5	5,492	60	29,5
70	75,5	5,542	80	25
80	79,5	5,496	100	21,5
100	86	5,455	120	18,5
			140	16
			160	13,5
			200	10

$$k_1 (\text{droite}) = (5,5 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$\bar{k}_1 = 5,48 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

maximum :

$$\% \text{ de Cl} = 32,5 \pm 0,5$$

$$t = 40 h \pm 4 h.$$

Tableau XII

Solvolyse de $C_6H_5CH_2Cl$ par C_2H_5OH Conc. $C_6H_5CH_2Cl = M/60$ Conc. $H_2O = 1\%$ $T=80^\circ C$

Avec adjuvant

Sans adjuvant

temps en heures	% de Cl minéralisé	$k_1 \times 10^6$ en s^{-1}	temps en heures	% de Cl minéralisé
10	19,5	6,021	5	14,5
20	35,5	6,088	10	24
30	48,5	6,147	15	30
40	59	6,193	20	35,5
50	66,5	6,077	30	43,5
60	72,5	5,977	40	48,5
70	77	5,833	50	51,5
80	81	5,755	60	51,5
90	84,5	5,767	70	49,5
			80	47
			100	40
			125	34
			150	30,5
			175	26,5
			200	23,5

$$k_1 (\text{droite}) = (5,95 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$\bar{k}_1 = 5,984 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

maximum :
% de Cl = $51,7 \pm 0,5$
t = $55 \text{ h} \pm 2 \text{ h.}$

L'adjonction de 1% d'eau fait passer cette même constante de la valeur précédente à $(5,95 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Il y a, donc, une légère accélération imputable d'ailleurs à la réaction solvolytique. Apparemment, l'eau n'a aucun effet sur la vitesse de réaction de la pseudobase avec l'hydracide.

Les adjonctions d'eau sont autrement ressenties dans les essais sans pseudobase à $T = 80^\circ\text{C}$.

Conc. $\text{H}_2\text{O} \leq 0,003\%$

$$k_1 = 5,60 \pm 0,20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = (10,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Conc. $\text{H}_2\text{O} = 0,1\%$

$$\beta_{\max} = (32,5 \pm 0,5)\%$$

$$K = 1,25 - 1,28$$

$$t_{\max} = 40 \text{ h} \pm 4 \text{ h}$$

$$\beta \quad k_1 \times 10^6 \text{ en } \text{s}^{-1}$$

$$10\% \quad 7,88 - 7,90$$

$$15\% \quad 7,885 - 7,90$$

k_1 décroît de $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$$20\% \quad 7,53 - 7,58$$

à $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$$25\% \quad 7,15 - 7,22$$

$$30\% \quad 6,51 - 6,63$$

Conc. $\text{H}_2\text{O} = 1\%$

$$\beta_{\max} = (51,7 \pm 0,5)\%$$

$$K = 0,44 - 0,45$$

$$t_{\max} = 55 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$$

$$\beta \quad k_1 \times 10^6 \text{ en } \text{s}^{-1}$$

$$5\% \quad 9,61 - 9,63$$

$$10\% \quad 9,99 - 10,01$$

On constate que

$$15\% \quad 8,96 - 8,99$$

k_1 décroît de $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$$20\% \quad 8,19 - 8,23$$

$6,9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

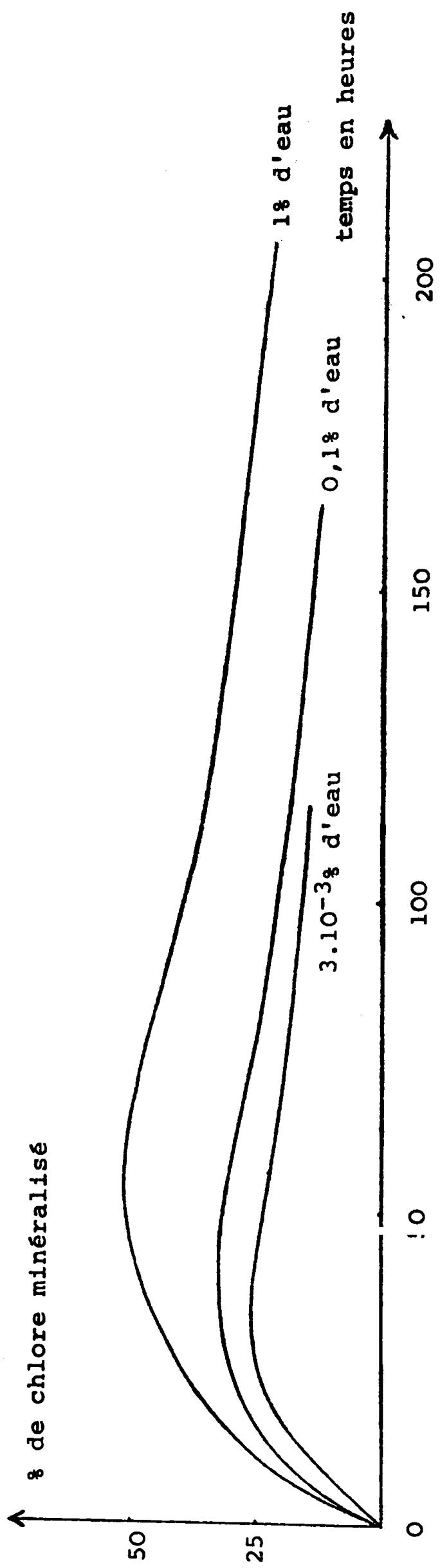
$$25\% \quad 7,88 - 7,89$$

$$30\% \quad 7,51 - 7,53$$

$$35\% \quad 7,12 - 7,14$$

$$40\% \quad 6,91 - 6,96$$

FIGURE 2
ETHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZYLE (SANS ADJUVANT)
INFLUENCE DE LA TENUE EN EAU

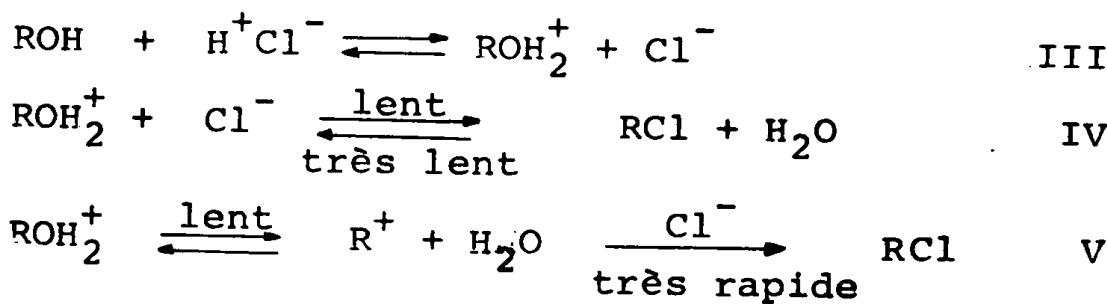


Le coefficient de vitesse k_1 déterminé par la méthode des abaques n'est pas constant pour les diverses valeurs de β , mais il décroît régulièrement.

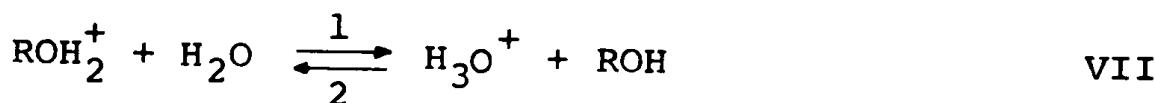
Si l'on considère les premières valeurs de k_1 tout près de l'origine, nous constatons qu'elles augmentent pour des teneurs en eau croissantes (Fig.2).

Corrélativement, β_{\max} augmente aussi dans le même sens.

On peut essayer de donner une explication à ces phénomènes en considérant le mécanisme de la réaction d'éthérification.



D'autre part, il existe un équilibre



dû à la concurrence des effets nucléophiles de l'eau et de l'alcool.

L'addition d'eau déplaçant l'équilibre (VII) dans le sens 1, diminue la concentration des ions alcoyloxoniums et par conséquent, la vitesse de réaction. Ceci entraîne une diminution de la constante de vitesse.

D'un autre côté, la réaction (IV) subit peu l'influence de l'eau (équilibre très lent à s'établir), alors que l'action de H_2O sur l'entité chargée R^+ est très rapide. Une augmentation de la concentration en eau favorisera donc la réaction (IV) au détriment de la réaction (V) et le mécanisme bimoléculaire sera prédominant. Ces considérations nous montrent que l'adjonction des quantités d'eau affecte essentiellement la réaction d'éthérification du solvant, l'éloignant du modèle pris pour le calcul des abaques.

Nous sommes donc en présence de deux cas où la méthode des abaques s'avère peu satisfaisante.

1) Aux températures les plus faibles : $T=70^{\circ}\text{C}$, et surtout
surtout, $T=60^{\circ}\text{C}$,

2) Dans les milieux contenant de l'eau.

Or, c'est précisément dans ces conditions de température et de milieu que l'éthérification du solvant peut prendre une voie réactionnelle d'ordre différent de 1, notamment l'ordre 2.

Ce n'est donc plus un système de deux réactions irréversibles et du premier ordre qu'il faut considérer, mais une suite de deux réactions, l'une du premier ordre (la solvolysé) et l'autre d'ordre deux (l'éthérification).

Avant d'envisager une solution mathématique, il fallait d'abord s'assurer que la courbe à maximum $\beta = f(t)$, que nous obtenons expérimentalement, pouvait bien correspondre à un tel système.

III - 3) Méthanolyse

Nous avons donc décidé d'étudier la solvolysé du chlorure de benzyle dans un alcool susceptible de conduire presque certainement à un ordre deux pour la réaction d'éthérification du solvant. Nous avons choisi le méthanol.

III - 3 - 1) Ethérification du méthanol

Dans le Tableaux XIII et XIV, nous avons consigné des exemples de résultats d'une étude directe de l'éthérification du méthanol par l'acide chlorhydrique. Les faibles concentrations initiales d'acide correspondent au domaine de variation de la concentration de ce réactif au cours des solvolyses.

Nous avons vérifié que le coefficient de vitesse d'ordre 2 (k^{II}) était bien constant jusqu'à des taux de transformation dépassant 50%, ce qui n'est pas le cas pour le coefficient de vitesse k^I calculé pour l'ordre 1.

Tableau XIII

Ethérisation de CH_3OH par HCl

Conc. HCl 0,0044 M Conc. H_2O $4 \cdot 10^{-3}$ % $t = 70^\circ\text{C}$

Temps en heures	% réaction	$k^I \times 10^6$ en s^{-1}	$k^{II} \times 10^3$ en $\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1}$ l.
4	8,5	6,177	1,456
8	15,5	5,836	1,437
12	21,5	5,607	1,431
16	27	5,479	1,449
20	31,5	5,257	1,442
24	36	5,163	1,470
28	40	5,071	1,493
32	44	5,045	1,539
36	47	4,900	1,454
40	50	4,814	1,567
44	52,5	4,700	1,575

$$k^{II} (\text{droite}) = (1,51 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

$$\bar{k}^{II} = 1,483 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

Tableau XIV

Ethérisation de CH_3OH par HCl

Conc. HCl = 0,0063 M Conc. $\text{H}_2\text{O} \ 4 \cdot 10^{-3}\%$ t = 50°C

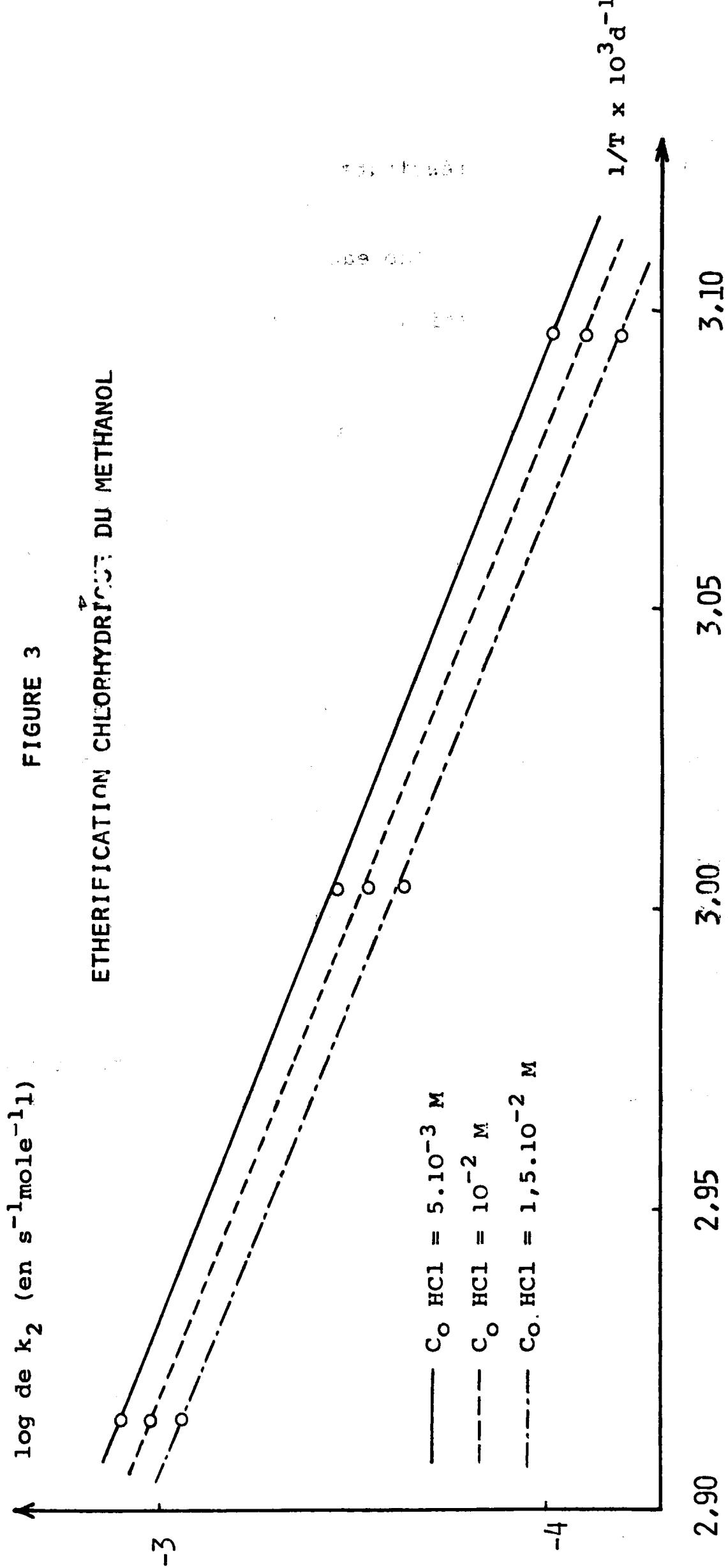
temps en heures	% réaction	$k^{\text{II}} \times 10^4$ en $\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l.}$
80	16	1,050
120	22,5	1,067
160	28,5	1,098
200	33,5	1,111
240	37	1,079
280	41	1,094
320	44,5	1,105
360	47,5	1,108

$$k^{\text{II}} \text{ (droite)} = (1,08 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{l.}$$

$$\bar{k}^{\text{II}} = 1,089 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{l.}$$

FIGURE 3

ETHERIFICATION CHLORHYDRIQUE DU MÉTHANOL



Le Tableau XV donne des résultats complets de cette étude.

Tableau XV

Ethérisation de CH_3OH par HCl

T	C_0 en HCl	k_2 en $\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l.}$
50°C	0,0063 M	$(1,08 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
50°C	0,0167 M	$(0,76 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
50°C	0,0213	$(0,69 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
60°C	0,0042	$(4,30 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
60°C	0,011	$(3,30 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
60°C	0,0142	$(2,84 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
70°C	0,0044	$(1,51 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
70°C	0,0084	$(1,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
70°C	0,0095	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
70°C	0,0145	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$

D'autre part, si pour une même concentration on trace la courbe $\log k_2 = f(1/T)$, on obtient une droite et pour plusieurs concentrations, une série de droites parallèles (Fig.3) desquelles on peut déduire une énergie d'activation

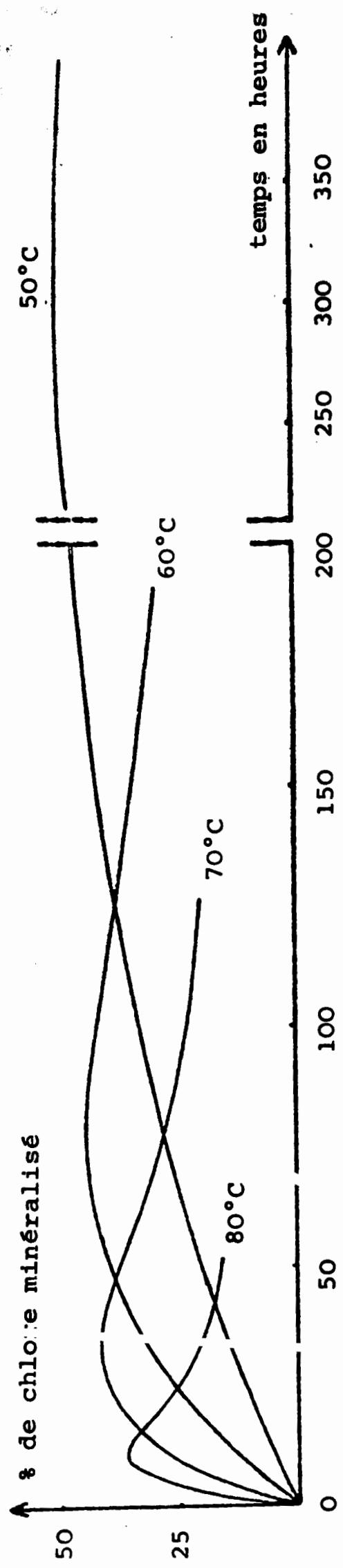
$$E^* = (28 \pm 2) \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle indiquée par HINSHELWOOD (84). $E = 28,5 \text{ kcal/mole.}$

III - 3 - 2) Méthode d'étude de la solvolysé

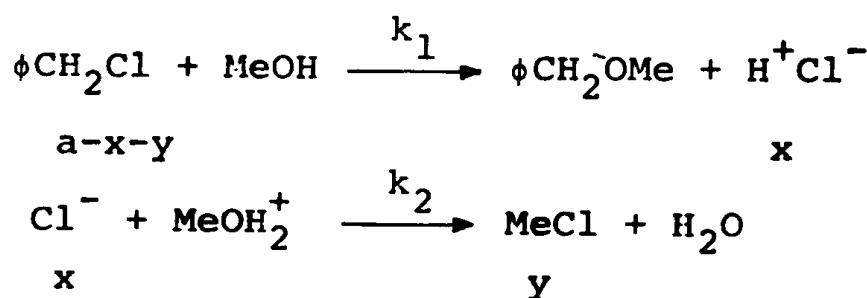
Dans les Tableaux IX et X figurent les essais solvolytiques à 50°C, 60°C, 70°C et 80°C, avec et sans pseudobase. Les coefficients k_1 de la solvolysé en présence d'adjuvant sont rigoureusement d'ordre 1 et sensiblement supérieurs à ceux

FIGURE 4
METHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZYLE (SANS ADJUVANT)
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE



correspondants de l'éthanolyse. De même, un essai effectué en présence de 1% d'eau a donné une constante du premier ordre légèrement supérieure à celle obtenue en milieu anhydre. Les essais sans pseudobase présentent la même allure que dans le cas de l'éthanol (Fig. 4). Il ne restait donc qu'à mettre au point la méthode de calcul des deux constantes k_1 et k_2 à partir de la courbe expérimentale.

La suite des réactions, lors de la solvolysé, peut être schématisée ainsi :



Si a = concentration initiale en chlorure de benzyle, l'équation cinétique concernant la concentration en H^+Cl^- s'écrit alors :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x-y) - k_2 x^2$$

Cette équation n'est pas intégrable d'une façon simple et son expression intégrée conduit à des fonctions de BESSEL (85). Aussi, pour l'utiliser, avons-nous dû faire une approximation.

En effet, elle peut s'écrire :

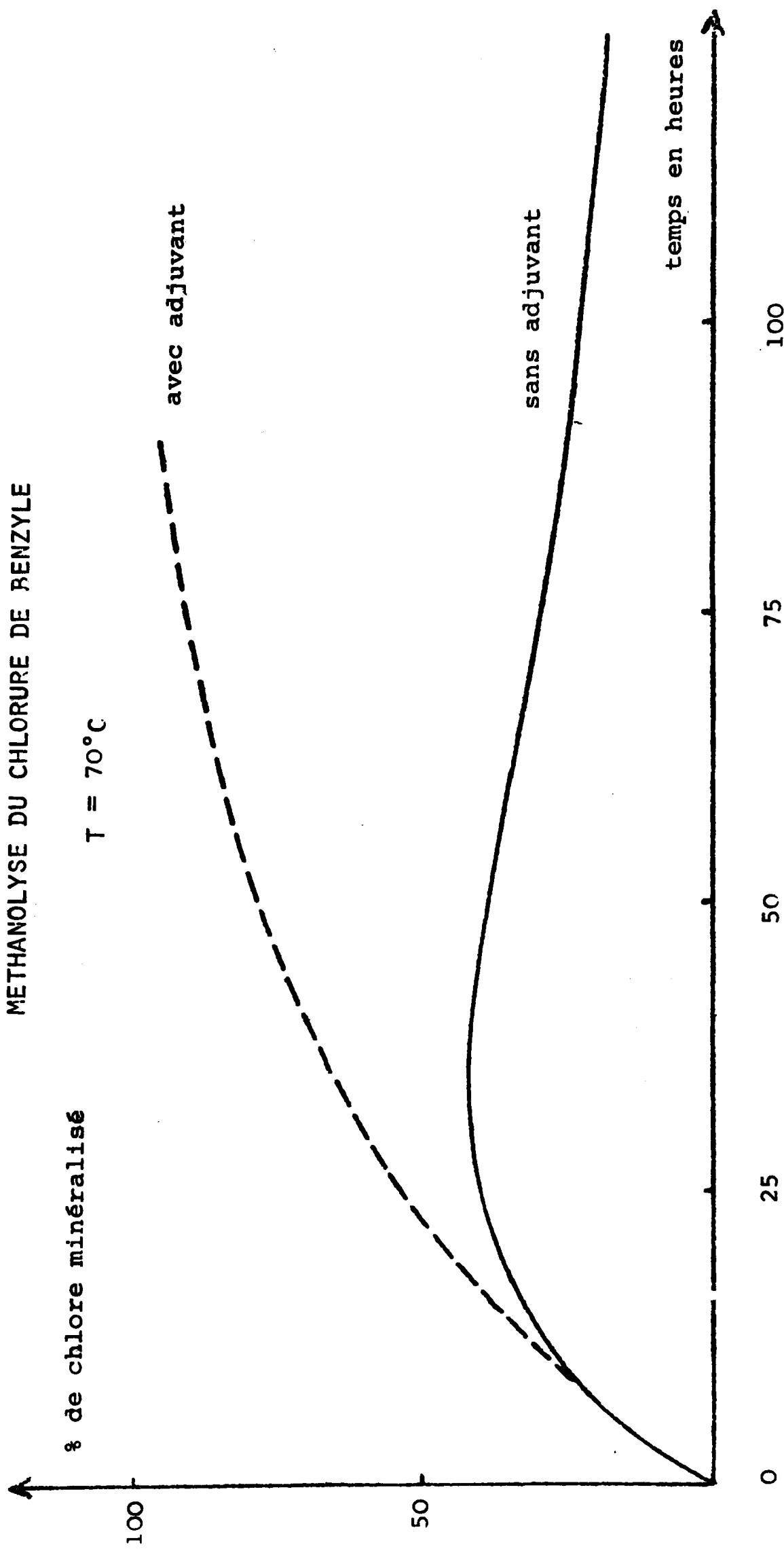
$$\frac{dx/dt}{(a-x-y)} = k_1 - \frac{k_2 x^2}{(a-x-y)}$$

et si d'après les mesures expérimentales on trace la courbe

$$\frac{dx/dt}{a-x} = f \left[\frac{x^2}{a-x} \right]$$

en utilisant une portion de courbe où y est négligeable (partie située avant le maximum) (Fig. 5), on obtient une droite de pente $-k_2$ et d'ordonnée à l'origine $= k_1$. Les valeurs de dx/dt sont déterminées à l'aide d'un tangentemètre permettant une évaluation des tangentes à la courbe à 2 ou 3° près.

FIGURE 5
METHANOLYSE DU CHLORURE DE BENZYLE



La justification de cette méthode a été faite par un calcul inverse, à l'aide d'une calculatrice I.B.M.*

III - 3 - 3) Résultats :

Partant des k_1 et k_2 moyens ainsi déterminés, nous avons recalculé les valeurs de β_{\max} et t_{\max} correspondant aux courbes expérimentales.

	t_{\max}	β_{\max}
$T = 80^\circ\text{C}$	10 h 50 mn	34 %
$T = 70^\circ\text{C}$	28 h 50 mn	37,5%
$T = 60^\circ\text{C}$	79 h 30 mn	43,2%
$T = 50^\circ\text{C}$	269 h 30 mn	49 %

Compte tenu des incertitudes sur k_1 et k_2 , ces valeurs sont données à 10% près.

Essais sans pseudobase

$T = 80^\circ\text{C}$

$$\beta_{\max} = (36,2 \pm 0,2) \% ; \quad t_{\max} = 11 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$$

$$k_1 \text{ (tangente)} = (2,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (4,75 \pm 0,40) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

D'autre part,

$$k_1 \text{ (abaques)} = (2,37 \pm 0,09) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

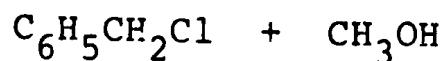
$$k_2 = (2,45 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

La comparaison des valeurs de k_1 avec celle de k_1 (pseudobase) confirme l'hypothèse de PAL'M (86) affirmant que le mécanisme bimoléculaire d'éthérification est ici prépondérant, mais que la déshydratation des ions alcoyloxoniums (Ier ordre) est également importante.

* Je tiens à remercier ici Monsieur J.C. ANDRE, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique, qui a bien voulu m'aider pour ces calculs.

Dans le Tableau XVI sont résumées les données comparatives obtenues avec et sans pseudobase pour la solvolysé dans le méthanol à diverses températures.

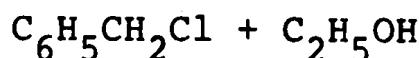
Tableau XVI



T en °C	k_1 avec pseudobase $\times 10^6$ en s^{-1}	k_1 (1-2) graphique $\times 10^6$ en s^{-1}	k_2 (1-2) graphique $\times 10^4$ en $\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}^{-1}$
80	$20,7 \pm 0,4$	$20,5 \pm 0,6$	$47,5 \pm 4$
70	$8,6 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,3$	15 ± 1
60	$3,41 \pm 0,04$	$3,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,7$
50	$1,26 \pm 0,04$	$1,26 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,1$

Nous ne pouvons que constater que l'accord entre les deux séries de déterminations est très satisfaisant. A la lumière de ces résultats nous avons repris les essais effectués dans l'éthanol en présence d'eau et aux températures de 70°C et 60°C en leur appliquant le modèle ordre 1 (solvolyse) - ordre 2 (éthérification). Dans le Tableau XVII figurent les résultats obtenus :

Tableau XVII



	k_1 (pseudobase) $\times 10^6$ en s^{-1}	k_1 (1-1) (abaques) $\times 10^6$ en s^{-1}	k_1 (1-2) (graphique) $\times 10^6$ en s^{-1}	k_2 (1-2) (graphique) $\times 10^4$ en $\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}^{-1}$
T = 80°C H ₂ O : 0,1%	$5,49 \pm 0,07$	$7,9 \rightarrow 6,5$	$5,6 \pm 0,4$	$16,7 \pm 1$
T = 80°C H ₂ O : 1%	$5,95 \pm 0,20$	$9,6 \rightarrow 6,9$	$5,95 \pm 0,25$	4 ± 1
T = 70°C H ₂ O : 0,003%	$2,21 \pm 0,05$	$2,55 \pm 0,15$	$1,96 \pm 0,09$	$5,45 \pm 0,15$
T = 60°C H ₂ O : 0,003%	$0,857 \pm 0,022$	$1,13 \rightarrow 0,9$	$0,875 \pm 0,045$	$2,25 \pm 0,50$

On constate que l'utilisation de la solution graphique basée sur le modèle d'une suite de deux réactions d'ordre 1 et d'ordre 2, malgré l'incertitude sur la détermination des tangentes, conduit à des résultats très satisfaisants pour les essais en présence d'eau à 80°C et pour l'essai à 60°C.

Les calculs inverses effectués à l'I.B.M donnent les résultats suivants :

Temp. en °C	H ₂ O %	% β_{\max} ^{calc.}	t _{max} ^{calc.}	% β_{\max} ^{exp.}	t _{max} ^{exp.}
60	0,003	32,6	247 ^H	34 - 37	290 ^H ± 20 ^H
80	0,1	31,1	36 ^H 20	32,5±0,5	40 ^H ± 4 ^H
80	1	51,3	54 ^H 40	51,7±0,5	55 ^H ± 2 ^H

Comme pour les calculs précédents, la précision est de l'ordre de 10%.

Pour l'essai à 70°C, le modèle (1-1) a donné un coefficient relativement constant et légèrement supérieur à celui obtenu par la pseudobase.

Le modèle (1-2) donne un coefficient également constant, mais légèrement inférieur.

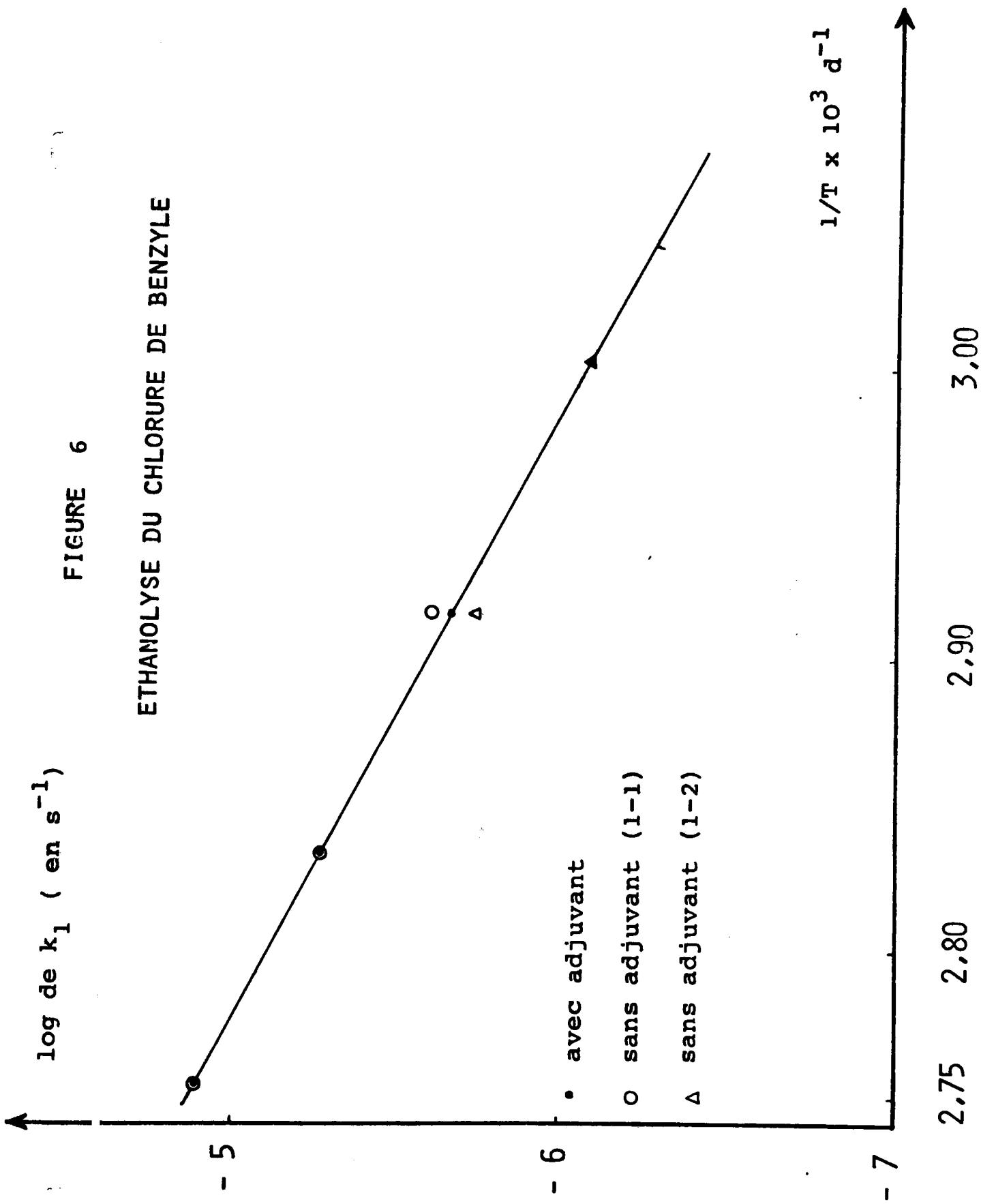
La température de 70°C doit donc correspondre à la transition pour l'éthérification de l'éthanol, d'un processus d'ordre 1 à un processus d'ordre 2.

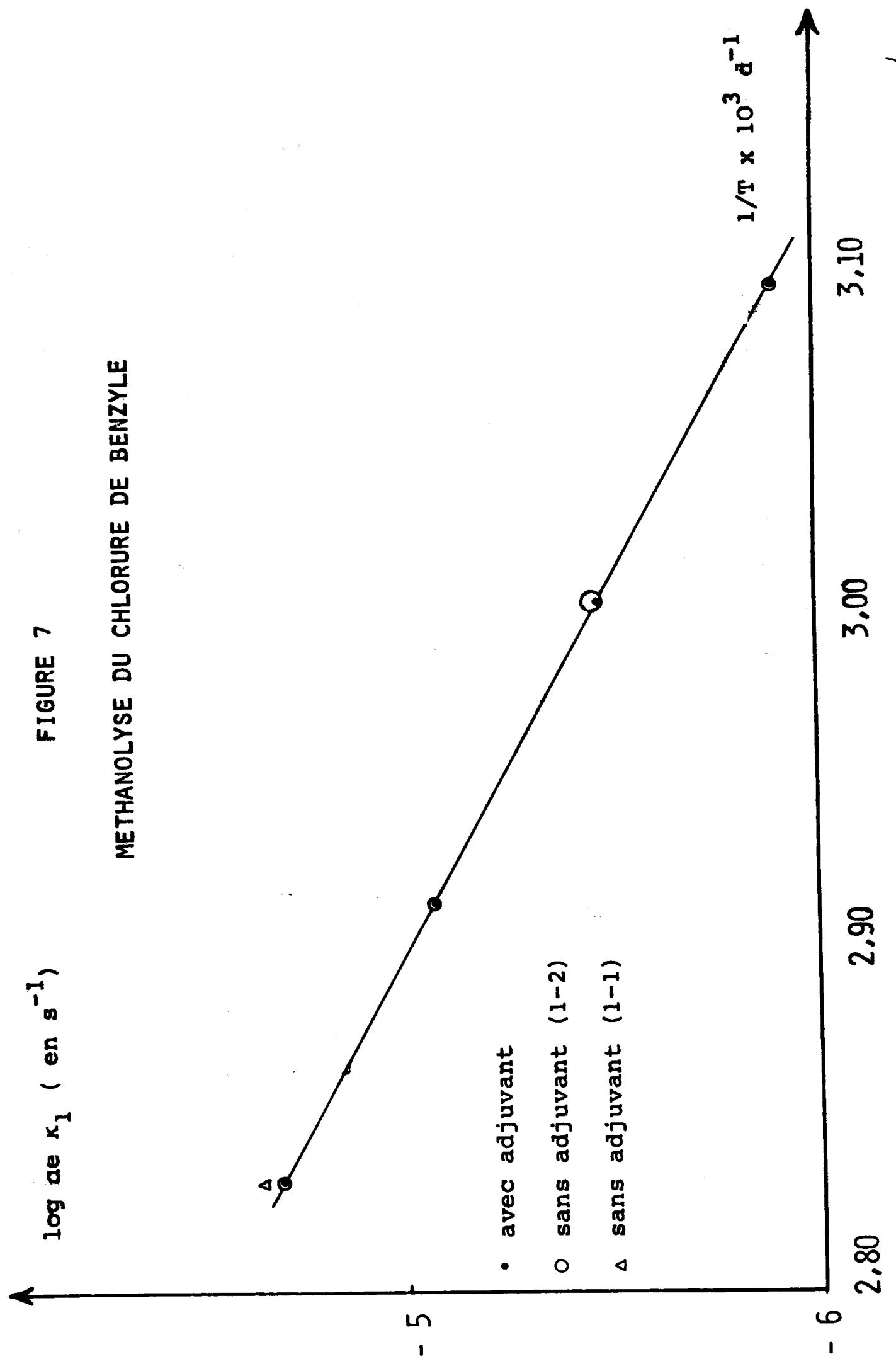
Il y a vraisemblablement contribution simultanée des deux mécanismes ou bien un mécanisme intermédiaire unique.

Nous avons finalement vérifié que les k_1 (solvolyse) déterminées par les deux méthodes conduisent à une représentation $\log k_1 = f(1/T)$ linéaire (Fig.6 et 7).

La réaction suit donc la loi d'Arrhenius.

Ceci a permis de calculer les grandeurs thermodynamiques qui figurent ci-dessous :





Cas de la méthanolysé:

$$E^{\ddagger} = 21,3 \text{ kcal/mole}$$

$$\log A = 8,52$$

$$\Delta S_{\text{O}}^{\ddagger} = -21,4 \text{ cal/d}^{\circ} \times \text{mole}$$

$$\Delta H_{\text{O}}^{\ddagger} = 20,7 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} = 27,1 \text{ kcal/mole}$$

Cas de l'éthanolyse:

$$E^{\ddagger} = 21,6 \text{ kcal/mole}$$

$$\log A = 8,14$$

$$\Delta S_{\text{O}}^{\ddagger} = -23,3 \text{ cal/d}^{\circ} \times \text{mole}$$

$$\Delta H_{\text{O}}^{\ddagger} = 21 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger} = 28 \text{ kcal/mole}$$

Les énergies sont déterminées environ à 0,8 kcal/mole près et $\Delta S_{\text{O}}^{\ddagger}$ à 1,5 cal/d° x mole près.

Un calcul analogue avec les k_2 (éthérification) déterminées par les méthodes graphiques a montré que les énergies d'activation sont les suivantes :

Méthanol + HCl

$$E^{\ddagger} = (30 \pm 1) \text{ kcal/mole}$$

Ethanol + HCl

$$T = 70^{\circ}\text{C} \text{ modèle (1-1)} \quad E^{\ddagger} = (28,5 \pm 1) \text{ kcal/mole}$$

$$T = 70^{\circ}\text{C} \text{ modèle (1-2)} \quad E^{\ddagger} = (21 \pm 3) \text{ kcal/mole}$$

On constate que ces valeurs sont supérieures à celles des réactions solvolytiques, ce qui explique les variations observées des courbes à maximum en fonction de la température.

Nous avons donc montré que :

- la méthode des abaques basées sur le modèles de deux réactions d'ordre 1 conduit à des résultats valables, lorsque le système réactionnel correspond au modèle utilisé,

- l'application de la méthode graphique permettant l'étude de deux réactions successives : l'une d'ordre 1, l'autre d'ordre 2, donne des résultats satisfaisants

- la comparaison des diverses méthodes a conduit à des résultats très concordants.

Cette dernière a permis d'établir que la méthode de blocage chimique à l'aide de la pseudobase utilisée ne paraît pas introduire de perturbations dans le milieu effectuant la réaction solvolytique. La pseudobase a pu être également employée avec satisfaction

dans le cas de composés très réactifs tels que le bromure et l'iodure de benzyle (87).

Toutes ces données nous permettent de penser que la solvolysé des chlorures allyliques peut s'effectuer dans des conditions offrant le maximum de garanties en ce qui concerne la validité des résultats.

IV) PARTIE EXPERIMENTALE

IV - 1) Matières premières

Ethanol pur anhydre

L'alcool absolu du commerce est d'abord traité par le sodium à raison de 65 à 70 g pour 4 l d'alcool. Après disparition complète du sodium, on porte à reflux pendant quinze heures au minimum.

Une distillation rapide permet d'obtenir ainsi un alcool débarassé des impuretés aldéhydiques et cétoniques, éventuellement présentes dans l'alcool commercial.

L'alcool est ensuite porté à ébullition sur calcium (70 g/3 l) pendant 70 heures, puis rectifié assez rapidement sur une colonne à remplissage de 100 cm de hauteur. On recueille environ un litre d'alcool en cinq heures.

L'alcool anhydre ainsi produit est conservé en flacons rodés de un litre soigneusement paraffinés.

Sa teneur en eau est déterminée par la méthode de Fischer. Les alcools ayant une teneur en eau supérieure à $4 \cdot 10^{-3}\%$ ($4 \cdot 10^{-3}$ g pour 100 ml de solution) ont été à nouveau traités sur calcium.

Pour les essais cinétiques, nous avons été amenés à réaliser des solutions d'eau dans l'éthanol. Celles-ci sont préparées par pesée juste avant leur emploi.

Méthanol pur anhydre

Le méthanol absolu du commerce est d'abord distillé sur magnésium à raison de 20 g/5 l, puis rectifié rapidement.

Ensuite, le traitement sur calcium est analogue à celui de

l'éthanol et la teneur en eau contrôlée par dosage de Fischer.

Solutions d'acide chlorhydrique dans le méthanol

Le chlorure d'hydrogène gazeux et sec produit par action d'acide sulfurique R.P. sur du chlorure de sodium. Il est ensuite séché par barbotage dans un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique concentré R.P., puis dissous dans du méthanol maintenu à -15°C par un mélange glace-éthanol.

Un second flacon laveur à acide sulfurique destiné à protéger la solution de l'humidité atmosphérique est placé à la sortie du flacon à méthanol.

La solution-mère ainsi obtenue n'est jamais conservée plus de 24 heures à 0°C.

Chlorure de benzyle pur

Le chlorure de benzyle du commerce est d'abord lavé à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique dissous, puis, après décantation, il est séché sur chlorure de calcium anhydre (88).

Après filtration, il est distillé sous pression réduite dans une colonne à bande tournante en téflon, au vide de la trompe à eau. Le cœur de distillation est seul utilisé.

$$t_{eb\ 15} = 68 - 68,5^\circ C$$

$$t_{eb\ 12} = 63^\circ C$$

$$n_D^{20} = 1,5389$$

Littérature :

$$t_{eb\ 17} = 73,9^\circ C \quad (89)$$

$$t_{eb\ 11} = 61 - 62^\circ C \quad (88)$$

$$t_{eb\ 11} = 66^\circ C \quad (90)$$

$$t_{eb\ 8} = 57 - 58^\circ C \quad (90)$$

$$t_D^{20} = 1,5389 \quad (91)$$

Analyse totale :

Calculé

trouvé

%	C	66,4	66,13	66,14
---	---	------	-------	-------

H		5,63	5,27	5,46
---	--	------	------	------

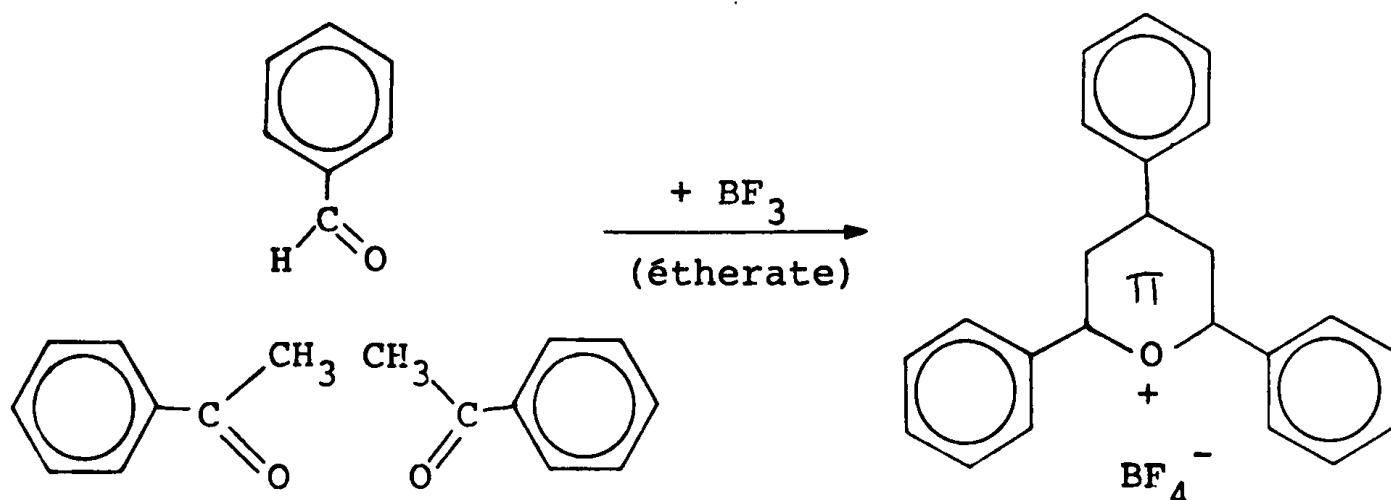
Cl		28,06	28,47	27,8
----	--	-------	-------	------

Une étude chromatographique en phase gazeuse a montré la pureté totale du produit et la spectrographie infrarouge a mis en évidence l'absence d'alcool benzylique.

Préparation de la triphényl-1,3,5 pentène-2 one-1

Cette pseudobase a été préparée d'après la méthode indiquée par LOMBARD et STEPHAN (70).

Pour obtenir cette pseudobase, on doit passer par un sel de pyrilium intermédiaire, obtenu par la réaction :



Le fluoborate est précipité par l'éther; on obtient un solide jaune de F = 250°C.

Ce sel est ensuite traité par une solution diluée d'acétate de sodium (50 g/l) et l'on obtient la pseudobase.

Nous avons remarqué que la recristallisation se faisait plus facilement dans l'éthanol absolu que dans des mélanges éthanol-acétone.

Analyse totale :	Calculé	trouvé
% C	84,86	84,46
H	5,52	5,66

Le point de fusion a été déterminé au microscope polarisant à platine chauffante : $F = 118 - 119^\circ\text{C}$.
Litt. $F = 118 - 119^\circ\text{C}$ (70); $F = 119^\circ\text{C}$ (69).

IV - 2) Mesures cinétiques

IV - 2 - 1) Essais avec adjuvant

Les mesures ont été effectuées dans de petites canettes hermétiques placées dans un thermostat donnant une température constante à 1/10 de degré près.

Ces canettes renfermaient 30 cm^3 de solution M/60 de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ dans l'alcool anhydre + une quantité de pseudobase, correspondant à la valeur stoechiométrique de HCl formé si la réaction était totale, augmentée de 10%. La masse de pseudobase était déterminée à 1 mg près.

Le remplissage des canettes s'effectuait à l'air ambiant.

Au temps t le contenu de la canette est versé dans un excès de nitrate d'argent (sol N/10). L'excès est dosé en retour par une solution de chlorure de sodium, qui se trouve dans une burette de précision de 25 ml; la graduation permettant d'apprécier le 1/20 de ml le dosage potentiométrique du nitrate en excès se fait environ à 0,2 % près.

IV - 2 - 2) Essais sans adjuvant

Ces essais ont été réalisés avec la technique classique des ampoules scellées. Cependant, des expériences préliminaires ayant montré que les manipulations effectuées à l'air libre donnaient des résultats non reproductibles (humidité atmosphérique), tous les remplissages d'ampoules ont eu lieu en boîte à gants à atmosphère desséchée par de l'anhydride phosphorique.

Les ampoules étaient bouchées, puis scellées dès leur sortie de l'enceinte asséchée.

La méthode de dosage de HCl formé est analogue à celle utilisée pour les essais avec adjuvant.

IV - 2 - 3) Ethérisation du méthanol

Ici également nous avons utilisé la technique des ampoules scellées remplies en boîte à gants.

Les solutions-mères obtenues de la façon décrite précédemment sont aussitôt dosées, puis une certaine quantité est ajustée à la concentration désirée (en enceinte sèche).

Deux ampoules scellées sont conservées pour déterminer la quantité exacte d'acide chlorhydrique contenu dans chaque essais. Les autres ampoules servent à la construction de la courbe cinétique. Comme pour les autres essais, le nitrate d'argent en excès est dosé potentiométriquement, mais pour les faibles concentrations (de l'ordre de $6 \cdot 10^{-3}$ M), la précision tombe à 0,5%.

TROISIEME PARTIE

SOLVOLYSES

1) INTRODUCTION

Cette partie concerne quelques solvolyses de composés allyliques. L'ordre de ces réactions étant invariablement réduit à l'unité, leurs caractéristiques cinétiques se limitent à des comparaisons de vitesses. Corrélativement, les caractéristiques structurales, notamment celles des produits de départ et des produits formés, acquièrent une importance considérable pour l'étude des mécanismes mis en jeu.

Les solvolyses des composés allyliques conduisent toujours à des mélanges de produits transposés et non transposés.

Or, depuis longtemps, ces transpositions ont été mises en évidence dans les substitutions nucléophiles, dont les solvolyses, et attribuées à des processus SN_1 (92, 93).

Dans un passé plus récent, BERGMANN (94), HUGUES (95) et WINSTEIN (96), ont conçu de façon indépendante l'idée que l'attaque d'un nucléophile sur le carbone doublement lié d'un halogénure allylique, pourrait conduire à un déplacement de la double liaison simultanément avec l'expulsion de l'ion halogénure. On obtiendrait ainsi un déplacement "anormal" du groupe partant.

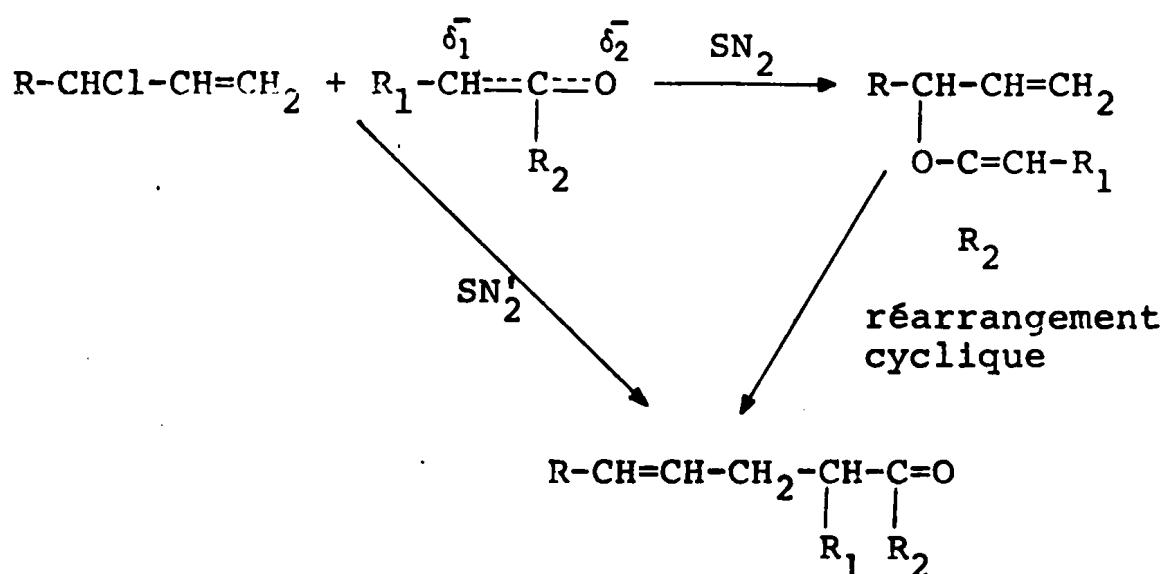
La recherche d'exemples d'une telle réaction a été entreprise dans plusieurs laboratoires avec peu de succès (95, 97). Devant ces échecs, CATCHPOLE, HUGHES et INGOLD suggérèrent que la protection de l'atome en γ du groupe partant par les électrons π rendait impossible les réactions SN_2' (98).

En 1949, KEPNER, WINSTEIN et YOUNG (99) pensèrent avoir trouvé pour la première fois une réaction suivant un processus SN_2' .

Ils proposèrent comme critères de démonstration une cinétique du second ordre et le non-réarrangement du produit de départ et des produits formés. Le premier exemple répondant à ces deux conditions fut l'action du malonate d'éthyle sodé sur les chloro-3 butène-1 et chloro-3 pentène-1. Il se forme respectivement 10% et 23% de produit primaire à partir de ces deux composés. La réaction est bien d'ordre 2, et la composition du mélange final ne change pas en fonction du temps.

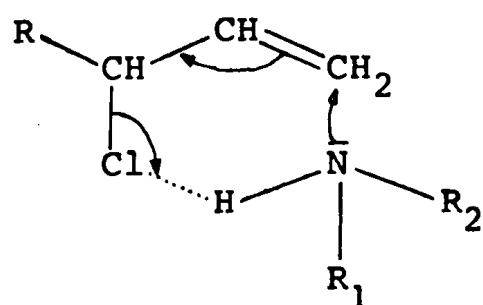
Un second exemple fut proposé en 1951 (100) : l'action des amines secondaires sur les dérivés du type $R-CHCl-CH=CH_2$.

Aucune de ces expériences ne fut jugée probante par l'école anglaise. DEWAR expliqua que dans l'action du malonate d'éthyle sodé il pouvait y avoir une O-alcoylation suivie d'un réarrangement (101).



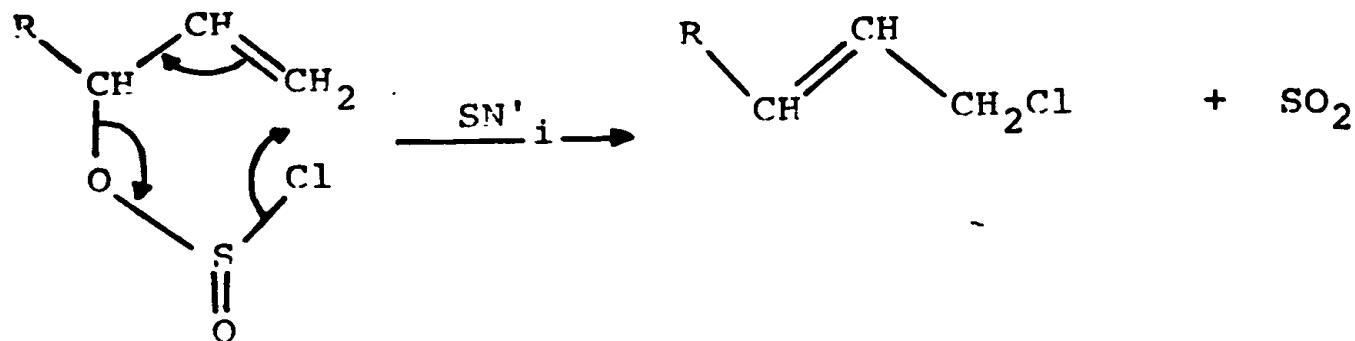
Bien que d'excellents arguments furent avancés (102) DE LA MARE et INGOLD ne furent pas convaincus (103, 104).

Le second exemple fut interprété comme une réaction de type SN'_1 .



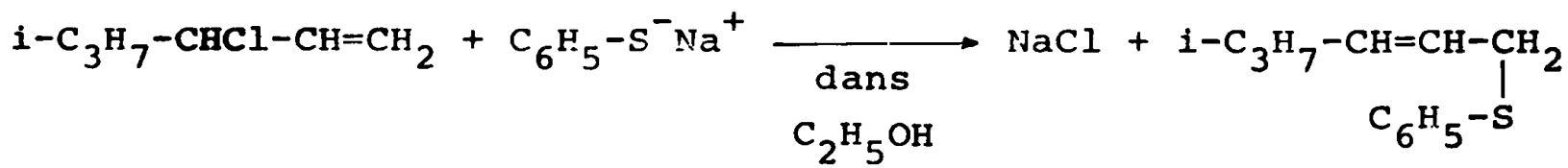
c'est à dire un processus cyclique à six centres (104).

Cette interprétation peut en fait apparaître un peu subtile, car tant du point de vue cinétique que du point de vue des produits formés, une telle réaction répond bien aux critères de la SN'_2 . Nous pensons qu'il serait préférable de résERVER le sigle SN'_i à un réarrangement monomoléculaire du type



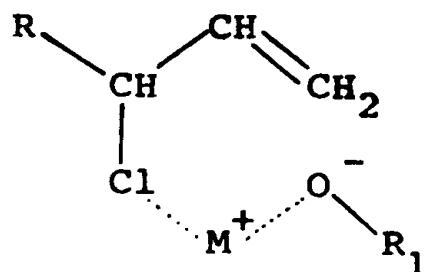
Depuis ces expériences, de nombreuses autres ont été réalisées (105, 106, 107).

Les SN'_2 les plus probantes ont été réalisées en présence d'alcoolates (108, 107) par exemple :



et 38% du dérivé
secondaire

Cependant, l'hypothèque d'une assistance électrophile du cation métallique :

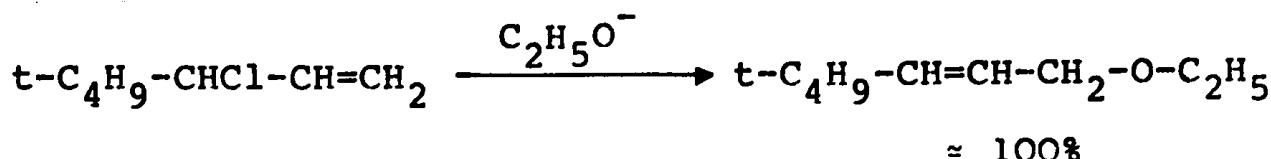


n'est pas complètement levée.

L'aspect stérique des réactions de substitution "anormales" a également été examiné (109, 108).

Les composés ayant un pôle secondaire encombré conduisent à un réarrangement presque total.

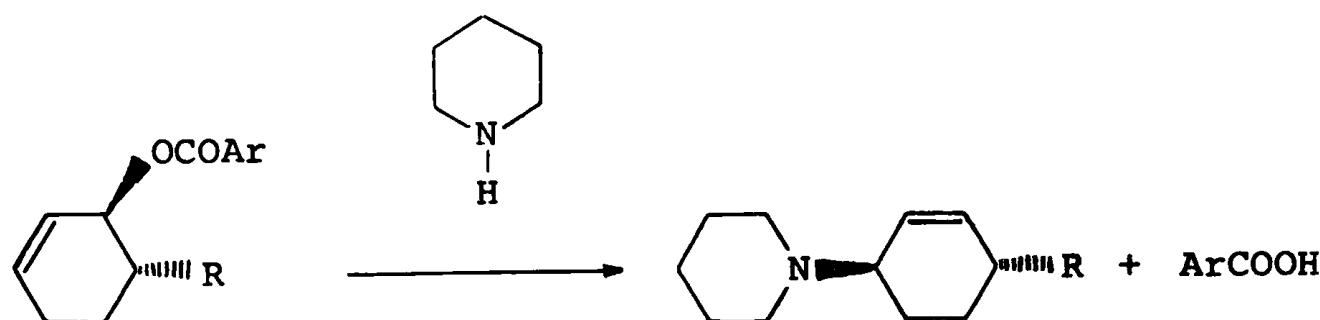
Par exemple :



Certains chercheurs, enfin, se sont préoccupés de l'aspect stéréochimique des réactions SN_2' .

La première expérience probante fut réalisée par STORK et WHITE (110). C'est l'action de la pipéridine sur les 2,6-dichlorobenzoates de trans-alcoyl-6 cyclohexène-2 yle.

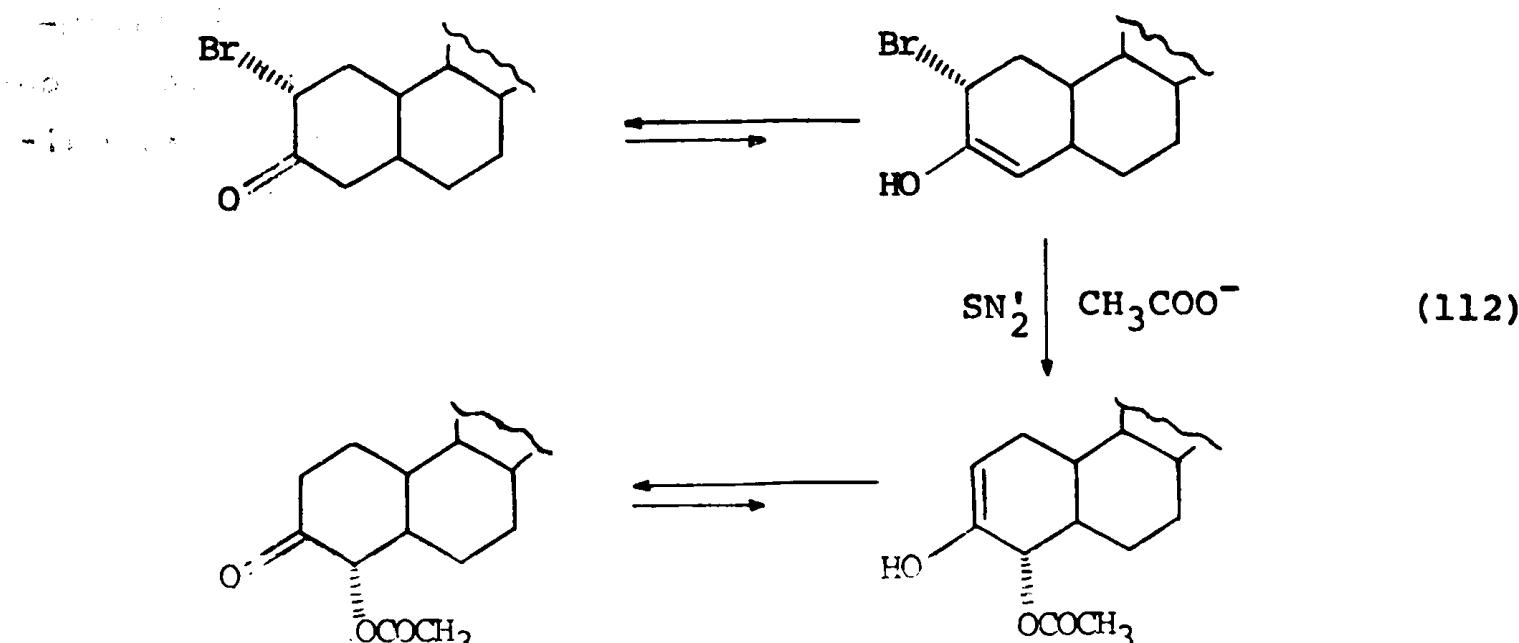
Ils ont montré que le groupe entrant occupait une position cis par rapport au groupe partant.

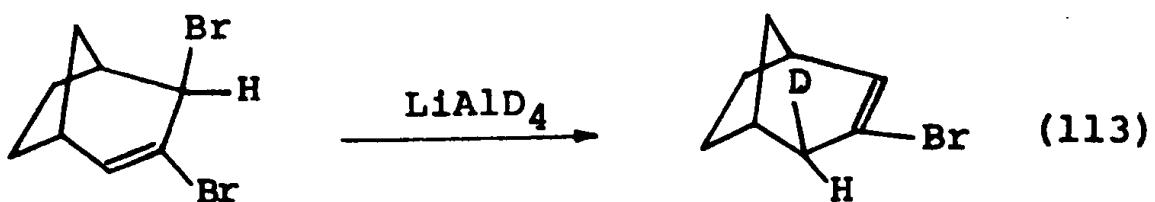


où $\text{Ar} =$ et $\text{R} = \text{CH}_3, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{et t-C}_4\text{H}_9$.

Depuis, de nombreuses expériences ont été réalisées en série cyclique et ont conduit au même résultat (111, 112, 113, 114, 115).

Par exemple :





Le but que nous nous sommes proposés dans ce domaine était de savoir dans quelle mesure la formation des produits transposés dans les solvolyses relevaient d'un processus SN_1 ou SN'_2 . La démarche expérimentale adoptée était l'étude des solvolyses d'une série de chlorures allyliques métamères dans divers milieux, à savoir : méthanol, éthanol et isopropanol anhydres, mélanges eau-dioxane et finalement acide acétique.

II) ALCOOLYSE DES CHLOROBUTENES ALLYLIQUES

II - 1) Etude cinétique

L'étude cinétique a été effectuée à la concentration M/10 pour les différents chlorures, en présence d'une quantité équimoléculaire d'adjuvant, à différentes températures, afin de pouvoir calculer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des réactions étudiées.

II - 1 - 1) Résultats

Nous avons fait figurer dans les Tableaux XVIII, XIX, XX des exemples d'essais cinétiques pour chaque chlorobutène utilisé afin d'illustrer la constante de vitesse k calculée en supposant que la réaction était d'ordre 1. Figurent également dans ces Tableaux les valeurs correspondantes de k, calculées à partir de la droite représentant la fonction

$$\log \frac{1}{1 - \beta} = f(t)$$

où β est le pourcentage de réaction à l'instant t.

Tableau XVIII

$k \times 10^6$ en s^{-1}	T = 60°C	c = M/10
$\text{SCl} + \text{CH}_3\text{OH}$		
t en mn	%	k.
réaction		
1200	26,0%	4,18
1800	36,6%	4,22
2400	44,4%	4,07
3000	52,3%	4,11
3600	58,9%	4,12
4200	65,2%	4,19
4800	68,9%	4,06
5400	74,1%	4,17
6000	77,2%	4,11
$\bar{k} = 4,14$		
$k(\text{courbe}) = 4,10 \pm 0,06$		
$\text{SCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
t en mn	%	k.
réaction		
2000	12,0%	10,65
4000	22,2%	9,99
6000	31%	10,31
8000	42,8%	9,31
10000	46,8%	10,52
12000	53,2%	10,54
14000	58,5%	10,47
18000	67,7%	9,96
20000	72,6%	9,73
$\bar{k} = 10,16$		
$k(\text{courbe}) = 10,5 \pm 0,4$		

Tableau XIX

 $k \times 10^6 \text{ en sec}^{-1}$ C=M/10

T=80°C			T=70°C		
P _E Cl + CH ₃ OH	% réaction	k	P _E Cl + C ₂ H ₅ OH	% réaction	k
t en mn			t en mn		
50	23,7%	90,2	400	20,1	9,35
100	41,7%	89,9	800	36,0	9,29
150	55,5%	89,9	1200	48,1	9,11
200	65,3%	88,2	1600	58,7	9,21
250	73,6%	88,8	2000	67,1	9,26
300	79,9%	89,1	2400	73,5	9,22
350	84,7%	89,4	2800	78,9	9,26
$\bar{k} = 89,3$			$\bar{k} = 9,24$		
k(courbe) = 89,0±1,0			k(courbe) = 9,2±0,1		

25°C 110%
stirred

Tableau XY

$k \times 10^6$ en sec $^{-1}$			$T = 80^\circ\text{C}$ $c = \text{M}/10$		
$\text{P}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH}$			$\text{P}_2\text{Cl} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		
t en mn.	% réaction	k	t en mn	% réaction	k
50	17,3%	63,3	1000	15,2%	2,75
100	32,7%	66,0	2000	28,1%	2,75
150	44,6%	65,6	3000	39,4%	2,78
200	54,6%	65,8	4000	48,6%	2,77
250	62,8%	65,9	5000	56,4%	2,77
300	69,5%	66,0	6000	64,0%	2,84
350	75,0%	66,0	7000	68,7%	2,77
$\bar{k} = 66,0$			$\bar{k} = 2,77$		
$k(\text{courbe}) = 65,8 \pm 0,7$			$k(\text{courbe}) = 2,77 \pm 0,04$		

On peut constater sur ces Tableaux que la solvolysé en milieu alcoolique des différents chlorobutènes allyliques suit bien l'ordre 1.

Nous avons, d'autre part, vérifié par CPG qu'au cours du temps, il n'y avait pas d'isomérisation de l'halogénure de départ.

D'autres essais effectués en l'absence de la pseudobase citée auparavant ont également été soumis à l'analyse chromatographique. L'expérience montre que même dans des conditions où le chlorure d'hydrogène n'est pas "bloqué", le retour interne $\text{S}\text{Cl} \rightarrow \text{P}\text{Cl}$ ne se fait pas. Il faut cependant remarquer que dans ce cas la concentration en HCl à un instant donné doit être faible, car la réaction d'éthérification du solvant



est une réaction rapide (117).

Dans le Tableau XXI figure l'ensemble de nos mesures cinétiques et dans les Tableaux XXII, XXIII et XXIV nous avons consigné les grandeurs thermodynamiques calculées à partir des coefficients de vitesse expérimentaux.

Les énergies sont déterminées à 0,9 kcal/mole près et ΔS° à 1,5 cal/deg. \times mole près.

Tableau XXI

 $k \times 10^6 \text{ en sec}^{-1}$ $c = 0,1 \text{ M}$

	CH_3OH			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
SCl	4,1	9,3	21,7	1,3	2,95	9,8	0,025	0,067	0,16
P_ECl	16,7	39,2	89,0	3,9	9,2	22,8	0,98	2,30	5,20
P_ZCl	12,4	29,0	65,8	3,2	7,6	18,0	0,57	1,40	2,77

Tableau XXII

Solvolyse dans CH_3OH

	SCL	P_ECl	P_ZCl
E^* (kcal/mole)	19,3	19,5	19,4
$\log A$	7,3	8,1	7,8
ΔS^*_O (cal/deg.x mole)	-27,2	-23,7	-24,7
ΔH^*_O (kcal/mole)	18,7	19,0	18,8
ΔG^*_O (kcal/mole)	26,8	26,0	26,2

Tableau XXIII
Solvolyse dans C₂H₅OH

	SCl	P _E Cl	P _Z Cl
E [*] (kcal/mole)	22,3	20,8	20,15
log A	8,66	8,25	7,73
ΔS _O [*] (cal/deg.x mole)	-20,9	-22,8	-25,1
ΔH _O [*] (kcal/mole)	21,7	20,2	19,55
ΔG _O [*] (kcal/mole)	27,9	27,0	27,0

Tableau XXIV
Solvolyse dans i-C₃H₇OH

	SCl	P _E Cl	P _Z Cl
E [*] (kcal/mole)	21,2	19,0	18,8
log A	6,32	6,50	6,14
ΔS _O [*] (cal/deg.x mole)	-31,6	-30,8	-32,4
ΔH _O [*] (kcal/mole)	20,6	18,5	18,3
ΔG _O [*] kcal/mole)	30,0	27,6	27,9

II - 1 - 2) Discussion

De l'ensemble de ces résultats découlent les remarques suivantes.

- Sur le plan cinétique, on constate que le composé secondaire réagit beaucoup moins vite que les métamères primaires et que parmi ces derniers $P_E Cl$ est plus réactif que $P_Z Cl$.

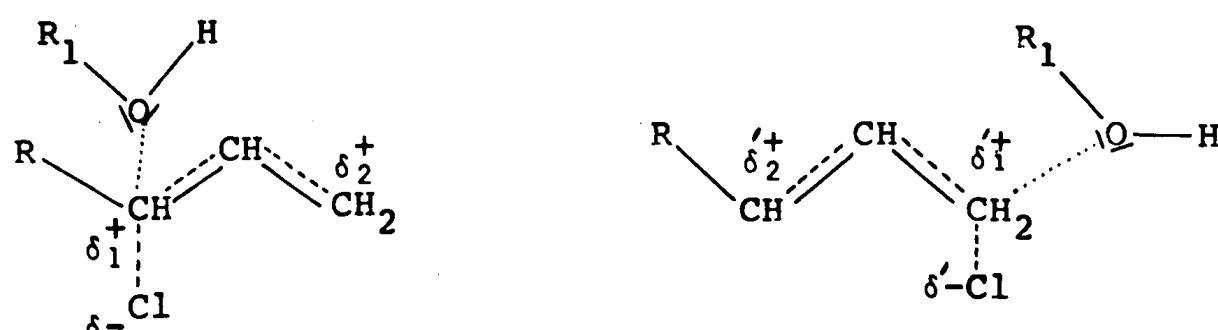
Il est à noter que l'ordre des réactivités en milieu alcoolique est en bon accord avec celui cité dans plusieurs exemples de la littérature (106, 120, 107, 121, 122).

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour l'alcoolyse des composés saturés correspondants (118).

Action de CH_3OH à $80^\circ C$ $c=M/10$ $k \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$

$n-C_4H_9Cl$	0,92
$P_E Cl$	890
$P_Z Cl$	658
$s-C_4H_9Cl = CH_3CHClC_2H_5$	3,42
SCl	217

La réactivité des dérivés allyliques est bien plus grande que celle des saturés correspondants et l'ordre des réactivités est inversé ($n-C_4H_9Cl$ réagit moins vite que $s-C_4H_9Cl$). Bien que les causes de cette grande réactivité soient incomplètement élucidées, on peut invoquer une énergie d'activation plus faible à mettre en jeu, car la stabilisation de l'état de transition se fait par délocalisation des charges sur plusieurs atomes (95).



On peut également faire intervenir une entropie d'activation plus favorable dans le cas de dérivés allyliques (119).

Les états de transition évoqués ci-dessus doivent être voisins sur le plan énergétique et vraisemblablement réagir suivant un même mécanisme, alors que dans le cas des saturés deux voies réactionnelles sont possibles et doivent être empruntées préférentiellement par l'un des composés (S_N_2 pour $n-C_4H_9Cl$ et S_N_1 pour $s-C_4H_9Cl$).

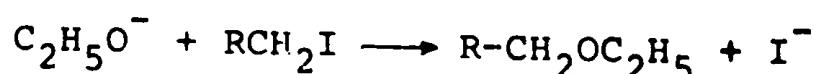
-Sur le plan thermodynamique, la comparaison des chiffres des Tableaux XXII, XXIII, et XXIV conduit aux constatations suivantes.

Tout d'abord, les énergies libres mises en jeu dans ces réactions sont très voisines et de l'ordre de grandeur de celles rencontrées pour des réactions de substitution nucléophile (123).

Si l'on admet d'autre part, en première approximation, que les énergies d'activation reflètent la facilité de rupture d'une liaison et la formation d'une nouvelle, et que les entropies d'activation sont associées aux degrés de liberté de mouvement des entités réagissantes, on peut formuler quelques remarques.

Dans tous les cas, il y a une liaison C-Cl rompue et formation d'une liaison C-O-C, ce qui implique que les énergies d'activation doivent être les mêmes. Ceci est assez bien vérifié, bien que dans le cas de P_2Cl les valeurs soient toujours légèrement plus faibles que pour les autres métamères.

Si l'on considère maintenant les valeurs de l'entropie d'activation, on constate qu'elles sont négatives, ce qui traduit le fait que la réaction est entravée, par exemple par l'encombrement stérique. STEIN et MURPHY (124) trouvent $\Delta S = -9,5$ U.E. pour la réaction ci-dessous, si $R=H$ et $\Delta S = -19,9$ U.E. si $R=C_4H_9$.



En ce qui concerne nos mesures cinétiques, elles ne conduisent pas à des variations régulières de l'entropie d'activation. Cependant, dans le cas de l'isopropanolyse, la valeur élevée de ΔS , les faibles valeurs du facteur A (lié au nombre de

chocs efficaces) et de la vitesse de réaction pour les trois métamères, semblent être liées essentiellement à l'encombrement du nucléophile. Afin de vérifier le rôle joué par le facteur stérique, nous avons étudié la répartition des produits formés dans les alcoolyses.

II - 2) Etude des produits formés

II - 2 - 1) Résultats.

Nous avons déterminé systématiquement la composition des mélanges réactionnels en fonction du degré d'avancement de la réaction et l'influence sur la répartition des produits primaires ou secondaires

- de l'encombrement du nucléophile
- de l'encombrement du site réactionnel du composé allylique

Tableau XXV

C=M/10 T=60-80°C

R_1OH	SCl			P_ECl			P_ZCl		
	SOR ₁ %	P_EOR_1 %	P_ZOR_1 %	SOR ₁ %	P_EOR_1 %	P_ZOR_1 %	SOR ₁ %	P_EOR_1 %	P_ZOR_1 %
$R_1=CH_3$	64,9	32,9	2,2	13,7	86,2	0,1	4,5	1,5	94,0
$R_1=C_2H_5$	60,9*	37,0	2,0	10,6	89,0	0,4	3,6	1,8	94,6
$R_1=i-C_3H_7$	44,6	51,4	4,0	9,1	90,3	0,6	6,1	1,8	92,1

* Les valeurs obtenues sont notamment différentes de celles trouvées par CATCHPOLE et HUGHES (125) : 18% SOR₁, mais elles sont en bon accord avec celles indiquées par d'autres auteurs (106, 120).

Les états de transition évoqués ci-dessus doivent être voisins sur le plan énergétique et vraisemblablement réagir suivant un même mécanisme, alors que dans le cas des saturés deux voies réactionnelles sont possibles et doivent être empruntées préférentiellement par l'un des composés (S_N_2 pour $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ et S_N_1 pour $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$).

-Sur le plan thermodynamique, la comparaison des chiffres des Tableaux XXII, XXIII, et XXIV conduit aux constatations suivantes.

Tout d'abord, les énergies libres mises en jeu dans ces réactions sont très voisines et de l'ordre de grandeur de celles rencontrées pour des réactions de substitution nucléophile (123).

Si l'on admet d'autre part, en première approximation, que les énergies d'activation reflètent la facilité de rupture d'une liaison et la formation d'une nouvelle, et que les entropies d'activation sont associées aux degrés de liberté de mouvement des entités réagissantes, on peut formuler quelques remarques.

Dans tous les cas, il y a une liaison C-Cl rompue et formation d'une liaison C-O-C, ce qui implique que les énergies d'activation doivent être les mêmes. Ceci est assez bien vérifié, bien que dans le cas de $P_z\text{Cl}$ les valeurs soient toujours légèrement plus faibles que pour les autres métamères.

Si l'on considère maintenant les valeurs de l'entropie d'activation, on constate qu'elles sont négatives, ce qui traduit le fait que la réaction est entravée, par exemple par l'encombrement stérique. STEIN et MURPHY (124) trouvent $\Delta S=-9,5$ U.E. pour la réaction ci-dessous, si $R=H$ et $\Delta S=-19,9$ U.E. si $R=C_4\text{H}_9$.



En ce qui concerne nos mesures cinétiques, elles ne conduisent pas à des variations régulières de l'entropie d'activation. Cependant, dans le cas de l'isopropanolyse, la valeur élevée de ΔS , les faibles valeurs du facteur A (lié au nombre de

chocs efficaces) et de la vitesse de réaction pour les trois métamères, semblent être liées essentiellement à l'encombrement du nucléophile. Afin de vérifier le rôle joué par le facteur stérique, nous avons étudié la répartition des produits formés dans les alcoolyses.

II - 2) Etude des produits formés

II - 2 - 1) Résultats.

Nous avons déterminé systématiquement la composition des mélanges réactionnels en fonction du degré d'avancement de la réaction et l'influence sur la répartition des produits primaires ou secondaires

- de l'encombrement du nucléophile
- de l'encombrement du site réactionnel du composé allylique

Tableau XXV

C=M/10 T=60-80°C

R_1OH	SCl			P_E^{Cl}			P_Z^{Cl}		
	SOR ₁ %	$P_E^{OR_1}$ %	$P_Z^{OR_1}$ %	SOR ₁ %	$P_E^{OR_1}$ %	$P_Z^{OR_1}$ %	SOR ₁ %	$P_E^{OR_1}$ %	$P_Z^{OR_1}$ %
$R_1=CH_3$	64,9	32,9	2,2	13,7	86,2	0,1	4,5	1,5	94,0
$R_1=C_2H_5$	60,9*	37,0	2,0	10,6	89,0	0,4	3,6	1,8	94,6
$R_1=i-C_3H_7$	44,6	51,4	4,0	9,1	90,3	0,6	6,1	1,8	92,1

* Les valeurs obtenues sont notablement différentes de celles trouvées par CATCHPOLE et HUGHES (125) : 18% SOR₁, mais elles sont en bon accord avec celles indiquées par d'autres auteurs (106, 120).

Tableau XXVI

% de SOR_1^* dans l'alcoolyse de chlorures métamères

C=M/10

T=80°C

R_1OH	CH_3OH		C_2H_5OH	
R^{**}	+SCl	+ P_ECl	+SCl	+ P_ECl
CH_3	65	14	61	11
C_2H_5	59	9,5	57,5	7
n- C_3H_7	57	9	53	6,5
i- C_3H_7	28	4	17	2,5
n- C_4H_9	55	8	50	5
i- C_4H_9	32	5	25	2,5
t- C_4H_9	15	0,1	10	0,1

** avec $R-CHCl-CH=CH_2$ pour SCl
et $R-CH=CH-CH_2Cl$ pour P_ECl

* les autres composés formés sont P_EOR_1 et P_ZOR_1 lorsque $R=CH_3$
et exclusivement P_EOR_1 dans les autres cas.

II - 2 - 2) Discussion

Dans le Tableau XXIV figurent les résultats concernant l'alcoolyse des trois chlorobutènes allyliques métamères dans différents solvants.

Dans le Tableau XXV est indiqué le pourcentage d'éther secondaire formé lors de la solvolysé de couples de métamères du type $R-CHCl-CH=CH_2$ et $R-CH=CH-CH_2Cl$ (SCl et P_ECl) dans le méthanol et l'éthanol. Les valeurs indiquées dans ces Tableaux sont les moyennes obtenues à partir de plusieurs essais. A ce propos, il est à noter que la présence ou l'absence de pseudobase dans l'alcool ne modifie pas ces valeurs. La seule différence notable est qu'en l'absence de pseudobase, il se forme, à côté des éthers, des quantités très faibles de diènes dans certains cas (de 0,5 à 1%).

Lorsque les essais ont été suivis au cours du temps, l'expérience a montré que la répartition des éthers restait la même quel que soit le taux d'avancement de la réaction et que, d'autre

part, il ne se forme pas de chlorure(s) métamère(s), à partir du chlorure initial (pas de retour interne).

Ces différentes données montrent que la réaction solvolytique n'est pas affectée par la présence d'ions Cl^- , dont l'action nucléophile semble tout à fait négligeable par rapport à celle du solvant.

A partir des Tableaux XXV et XXVI, on peut faire les remarques suivantes :

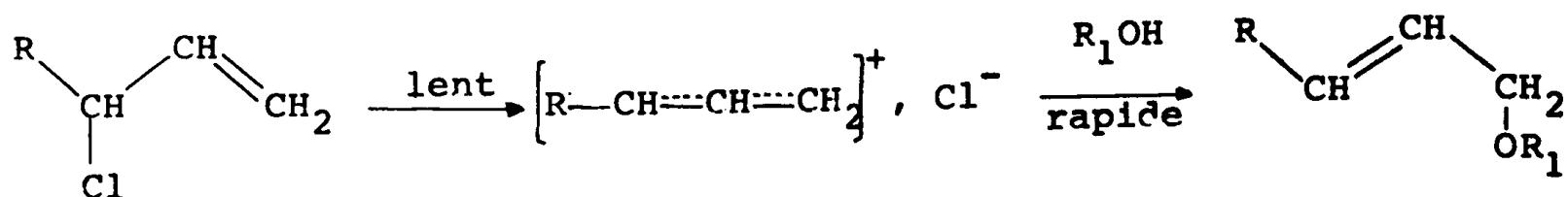
- les chlorures primaires donnent beaucoup moins d'éthers transposés que les secondaires,
- pour un chlorure secondaire donné, la transposition augmente avec l'encombrement de l'alcool, alors qu'elle diminue pour les primaires correspondants,
- les chlorures du type P_zCl donnent peu de transposition et SCl et P_FCl conduisent à peu ou pas de P_zOR_1 ,
- pour un alcool donné, la transposition croît avec l'encombrement du groupe R pour les chlorures secondaires alors qu'elle décroît pour les primaires correspondants.

Toutes ces données semblent compatibles avec l'intervention d'un processus SN_2' si l'on s'en tient aux critères définis par WINSTEIN (99).

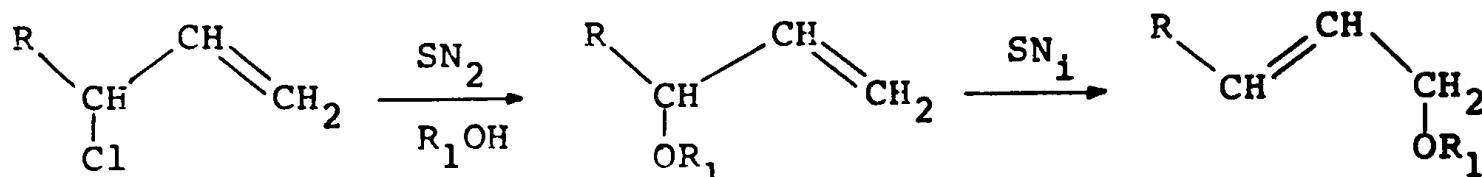
Mais afin de préciser le mécanisme de la solvolysé, on peut essayer de résumer toutes les voies réactionnelles pouvant conduire à la formation de produit transposé durant la solvolysé.

Nous avons pris pour exemple, la solvolysé de SCl , mais nous pourrions écrire des équations analogues avec P_ECl ou P_zCl .

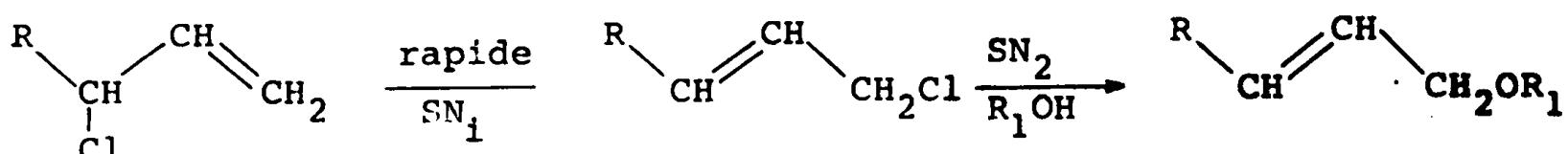
Voie a : SN_1 classique



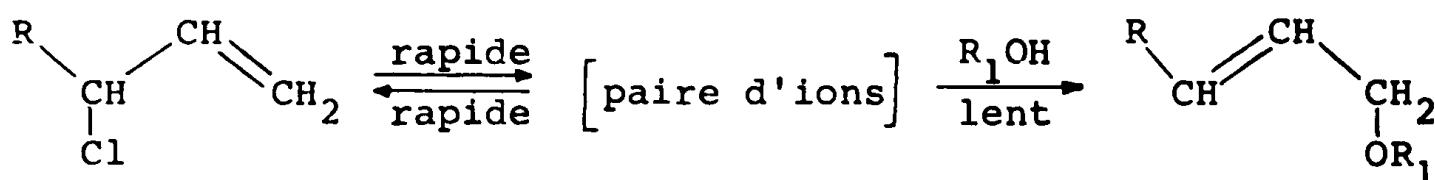
Voie b : transposition du produit formé : $SN_2 - SN_1$



Voie c : transposition du produit de départ : $SN_1 - SN_2$ (126)



Voie d : attaque sur une paire d'ions



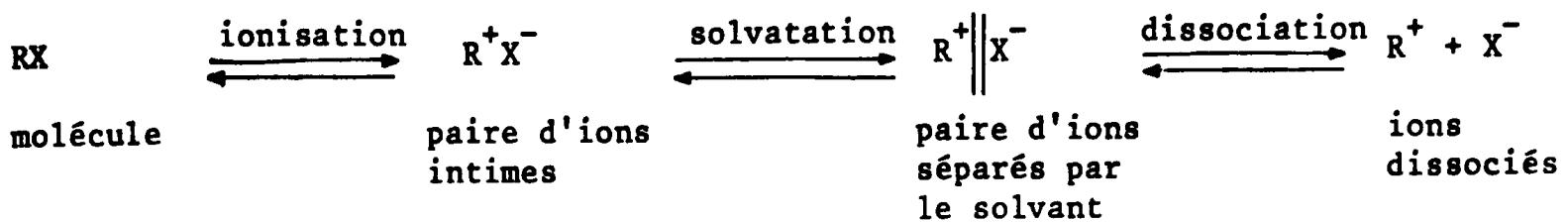
La voie a semble être exclue au moins pour PCl_5 , car s'il se formait un carbocation libre, la composition du mélange final d'éthers devrait être la même quel que soit le chlorobutène de départ.

Les voies b et c doivent être également éliminées, car l'expérience montre qu'il n'y a pas de réarrangement des chlorures ni des éthers formés.

La voie d qui suppose l'attaque sur une paire d'ions pourrait par contre, être une bonne alternative.

La théorie proposant l'existence de paires d'ions organiques se formant lors d'une solvolysé, fut élaborée par WINSTEIN (127). Elle implique que l'ionisation d'un halogénure d'alcoyle (ou d'un dérivé réactif tel que paratoluènesulfonate) puisse se faire progressivement en une série d'entités de plus en plus dissociées.

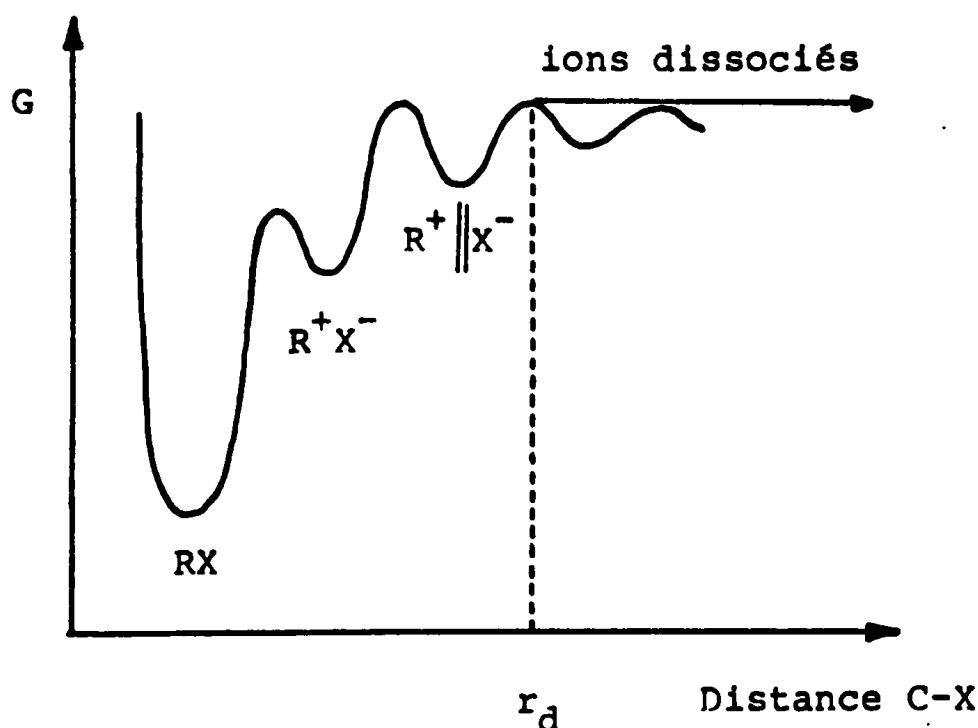
Schéma I



et l'attaque par le solvant ou un autre nucléophile peut se faire sur un ou plusieurs types d'ions.

On peut d'ailleurs essayer de tracer le profil énergétique de ces paires d'ions successives (128).

Figure 8



Le rayon r_d représente la distance minimale entre les ions dissociés et dépend de la nature du solvant. Des valeurs moyennes de r_d sont, par exemple, 3,6 Å dans l'eau, 45 Å dans l'acide acétique et 120 Å dans le benzène.

Afin de mieux appréhender le phénomène des paires d'ions, on peut essayer de suivre le chemin énergétique lors de l'approche d'un ion X^- vers R^+ .

A distance infinie, les ions sont libres et chacun est solvaté.

L'approche des ions est alors limitée par la faible barrière énergétique de la diffusion au sein du solvant.

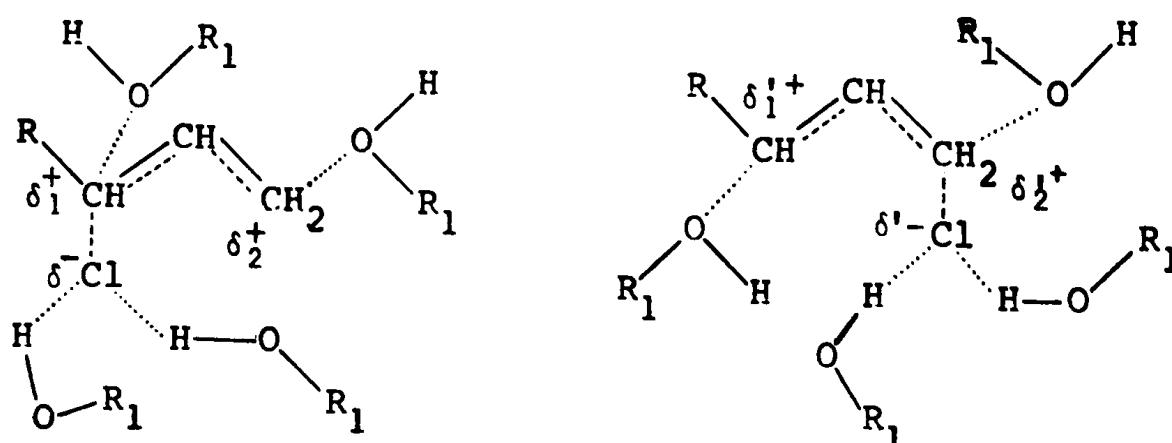
Lorsque la distance diminue, l'énergie du système diminue par attraction électrostatique, puis lorsqu'il ne reste plus qu'une ou deux molécules de solvant entre les ions, le système atteint un minimum énergétique relatif correspondant à l'état $R^+ \parallel X^-$.

Si l'on élimine les molécules de solvant entre les ions, l'étape suivante est la paire d'ions intimes R^+X^- . Cette entité est solvatée de façon périphérique et en franchissant une faible énergie d'activation, elle peut conduire à la molécule covalente RX.

L'existence de paires d'ions a été mise en évidence par de nombreuses mesures cinétiques (127, 129, 126, 130) et dans le cas qui nous concerne, c'est plutôt la répartition des produits formés qui peut être expliquée par leur intervention.

En effet, comme l'affirme BORDWELL (131), il est difficile d'imaginer que le solvant puisse réagir sur une entité parfaitement covalente.

Il paraît plus satisfaisant pour l'esprit de considérer que l'attaque nucléophile se produit sur une molécule solvatée, dans laquelle la liaison C-Cl est plus polarisée que dans la molécule initiale et où apparaît déjà une délocalisation des charges positives sur les carbones 1 et 3 (132).



Il a d'ailleurs été montré qu'il devait y avoir un rapport minimum moles de chlorure/moles de solvant pour que la vitesse de la réaction soit notable et s'accélère rapidement lorsqu'on dépasse ce rapport (133).

Dans ces conditions, il apparaît que la proportion des éthers formés est tributaire de la densité de charge sur le squelette carboné et des effets stériques.

En conclusion, on peut affirmer que l'ensemble des résultats semble tout à fait compatible avec l'existence d'une compétition entre les voies réactionnelles SN_2 et SN'_2 .

En outre, bien qu'il soit difficile de préciser sur quel type de paire d'ions se fait l'attaque du solvant, les ions dissociés (voie SN_1) doivent être exclus, car la solvolysse

- est sensible à l'encombrement du pôle secondaire
- conduit à une répartition différente de produits suivant que le métamère de départ est primaire ou secondaire
- a lieu sans formation notable de diène(s) ($\leq 1\%$).

III) HYDROLYSE

La plupart des solvolyses que l'on rencontre dans la littérature a été effectuée en milieu aqueux (25, 134) : mélanges eau-alcool, eau-acétone, eau-dioxane... Dans ces milieux, on observe souvent des réactions mettant en jeu des mécanismes de type SN_1 . Nous avons donc choisi d'effectuer l'hydrolyse des chlorobutènes dans des mélanges eau-dioxane de différentes teneurs en eau, l'influence du milieu sur les équilibres régissant la formation des paires d'ions successives dans le schéma proposé par WINSTEIN.

III - 1) Résultats

Notre étude a été effectuée pour des compositions pondérales allant de 20% à 60% de dioxane.

TABLEAU XXVII

% de SOH formé * dans l'hydrolyse de SCl et P_ECl

T = 80°C c = M/10

	20% dioxanne	40% dioxanne	60% dioxanne
SCl	62,8%	62,7%	63,0%
P _E Cl	57,7%	57,3%	57,3%
<u>moles H₂O</u>	444	333	222
<u>moles chlorure</u>			
<u>moles H₂O</u>	20,18	7,57	3,36
<u>moles dioxanne</u>			

* la différence jusqu'à 100% est due presqu'exclusivement à P_EOH

TABLEAU XXVIII

SCl + H₂O et P_ECl + H₂O

k × 10⁴ s⁻¹ T = 60°C c = M/10 avec pseudobase

	20% dioxanne	40% dioxanne	50% dioxanne	60% dioxanne
SCl	45,0 ⁺¹	-	2,41 ^{±0,05}	0,62 ^{±0,02}
P _E Cl	8,30 ^{±0,2}	5,30 ^{±0,3}	-	0,59 ^{±0,02}

III - 2) Discussion

Dans le Tableau XXVII est indiqué le pourcentage d'alcool secondaire formé à partir des métamères SCl et P_ECl. On constate que la composition du mélange final est pratiquement indépendante de la teneur en eau et que les résultats obtenus sont identiques en l'absence et en présence de pseudobase.

Par contre, le Tableau XXVIII nous montre que la vitesse de réaction croît rapidement lorsque la teneur en eau augmente.

La concentration en eau étant très grande par rapport à celle du chlorure, il paraît peu vraisemblable que seul l'effet de concentration puisse jouer un rôle. On peut, pour expliquer l'accroissement de vitesse, envisager une concurrence des solvants (eau et dioxane) lors de la formation des paires d'ions.

Il serait alors nécessaire que le rapport moles d'eau/moles de dioxane soit supérieur à 10 ou 15 pour que le rôle solvatant du dioxane vis-à-vis des chlorures devienne négligeable. On constate effectivement une accélération rapide de la vitesse de réaction dans un milieu à 20% de dioxane, c'est-à-dire pour un rapport moles d'eau/moles de dioxane > 20.

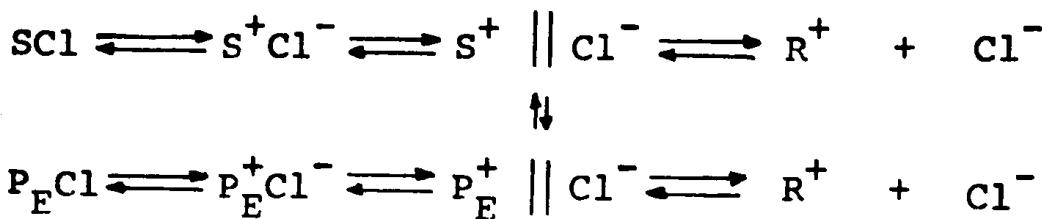
Cette accélération est moins grande pour le composé primaire, car le pôle réactionnel étant plus accessible que dans SCl , le dioxane doit pouvoir encore le solvater assez facilement.

D'autres différences de comportement par rapport à l'alcoolyse sont à noter : on peut remarquer que le chlorure secondaire réagit plus vite que le primaire, et que les compositions des mélanges finals d'alcools d'alcools sont voisines pour les deux métamères.

En outre, pendant la solvolysé, on observe une transposition $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$. Par exemple, dans un mélange eau-dioxane 40/60 à 80°C, à partir de SCl et pour un taux d'hydrolyse de 65%, on constate que le chlorure restant renferme 18% de P_ECl . De même, dans l'hydrolyse de P_ECl , pour un taux d'avancement de la réaction de 73%, on note la présence de 7% de SCl dans le chlorure restant.

Pour éclairer tous ces résultats, on peut à nouveau faire appel au schéma des paires d'ions proposé par WINSTEIN, en le complétant.

Schéma II



où R^+ représente l'ion mésomère solvaté $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH})^+$.

En fait, s'il l'on voulait que le Schéma II soit tout-à-fait complet, il faudrait faire intervenir $\text{P}_Z \text{Cl}$. Or l'expérience montre que les isomérisations



sont parfaitement négligeables par rapport à $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E \text{Cl}$.

Il a été montré (123) que cette dernière transposition ne pouvait se faire qu'à partir d'une paire d'ions solvatés ou d'un ion "libre". Contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools, le rôle solvatant de l'eau est plus important que l'action nucléophile, c'est-à-dire que la vitesse de formation des paires d'ions ou des ions libres, due à l'effet solvatant et dissociant du milieu est beaucoup plus rapide que la vitesse de formation des alcools.

On comprend alors aisément, qu'à partir d'un des métamères pur, on obtient rapidement un mélange de chlorures et on observe des proportions d'alcools assez voisines dans le mélange final.

En outre, on peut aussi tenir compte du fait que le carbocation R^+ doit pouvoir se former beaucoup plus facilement que dans le cas des alcoolyses, ce qui tendrait également à rapprocher les compositions des mélanges d'alcools obtenus.

Cependant, cet ion mésomère peut conduire à la formation de diène(s). Or, l'expérience montre que la présence de diène(s) dans le mélange reste toujours inférieure à 1%.

On peut donc penser que l'action de l'eau a lieu essentiellement au niveau des paires d'ions solvatés.

IV) ACETOLYSE

L'action de l'acide acétique sur les chlorobutènes a été également examinée. Cependant, une telle étude se heurte à certaines difficultés : on ne peut utiliser la pseudobase déjà employée dans les autres solvolyses, car elle réagit avec l'acide; d'autre part, on observe une isomérisation rapide $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_\text{E}\text{Cl}$, ce qui conduit rapidement à un mélange de chlorures (98).

Dans ces conditions, il apparaît vain de donner une constante de vitesse ou la composition du mélange final d'acétates, car on ne peut identifier facilement la part revenant à chaque chlorure.

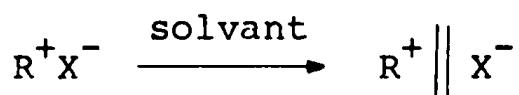
Une telle action de l'acide acétique se comprend aisément si l'on sait que son pouvoir nucléophile est inférieure à celui des alcools et de l'eau et que son caractère solvatant est non négligeable (liaison hydrogène).

En résumé, on peut comparer sur le plan thermodynamique l'action de ces différents solvants sur les chlorobutènes.

Dans les figures 9 et 10, nous avons essayé de donner l'allure des diagrammes énergétiques pour les alcoolyses et l'hydrolyse. Dans le premier cas, l'énergie d'activation E_r de la réaction



doit être inférieure à E_i , énergie d'activation de

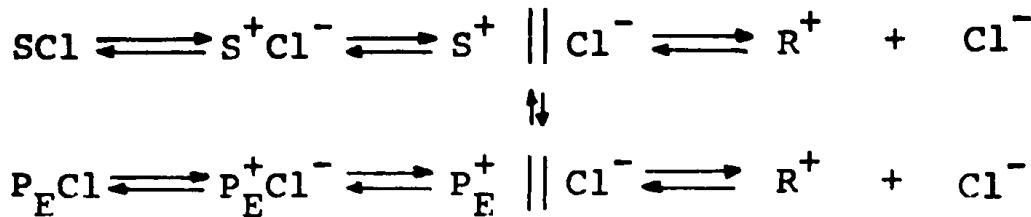


La réaction d'alcoolysse a donc lieu uniquement au niveau des paires d'ions intimes.

Dans le cas de l'hydrolyse, on a, au contraire, $E_i < E_r$, ce qui correspond à la formation possible de $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$ et une action de l'eau sur R^+X^- ou $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$.

Tout ceci revient à dire que l'action nucléophile l'emporte sur l'effet de solvatation et de dissociation dans le cas

Schéma II



où R^+ représente l'ion mésomère solvaté $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH})^+$.

En fait, s'il l'on voulait que le Schéma II soit tout-à-fait complet, il faudrait faire intervenir P_ZCl . Or l'expérience montre que les isomérisations



sont parfaitement négligeables par rapport à $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$.

Il a été montré (123) que cette dernière transposition ne pouvait se faire qu'à partir d'une paire d'ions solvatés ou d'un ion "libre". Contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools, le rôle solvatant de l'eau est plus important que l'action nucléophile, c'est-à-dire que la vitesse de formation des paires d'ions ou des ions libres, due à l'effet solvatant et dissociant du milieu est beaucoup plus rapide que la vitesse de formation des alcools.

On comprend alors aisément, qu'à partir d'un des métamères pur, on obtient rapidement un mélange de chlorures et on observe des proportions d'alcools assez voisines dans le mélange final.

En outre, on peut aussi tenir compte du fait que le carbocation R^+ doit pouvoir se former beaucoup plus facilement que dans le cas des alcoolyses, ce qui tendrait également à rapprocher les compositions des mélanges d'alcools obtenus.

Cependant, cet ion mésomère peut conduire à la formation de diène(s). Or, l'expérience montre que la présence de diène(s) dans le mélange reste toujours inférieure à 1%.

On peut donc penser que l'action de l'eau a lieu essentiellement au niveau des paires d'ions solvatés.

IV) ACETOLYSE

L'action de l'acide acétique sur les chlorobutènes a été également examinée. Cependant, une telle étude se heurte à certaines difficultés : on ne peut utiliser la pseudobase déjà employée dans les autres solvolyses, car elle réagit avec l'acide; d'autre part, on observe une isomérisation rapide $\text{S}\text{Cl} \rightleftharpoons \text{P}_\text{E}\text{Cl}$, ce qui conduit rapidement à un mélange de chlorures (98).

Dans ces conditions, il apparaît vain de donner une constante de vitesse ou la composition du mélange final d'acétates, car on ne peut identifier facilement la part revenant à chaque chlorure.

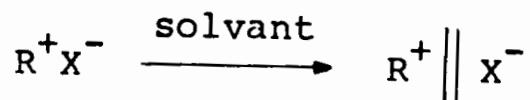
Une telle action de l'acide acétique se comprend aisément si l'on sait que son pouvoir nucléophile est inférieure à celui des alcools et de l'eau et que son caractère solvatant est non négligeable (liaison hydrogène).

En résumé, on peut comparer sur le plan thermodynamique l'action de ces différents solvants sur les chlorobutènes.

Dans les figures 9 et 10, nous avons essayé de donner l'allure des diagrammes énergétiques pour les alcoolyses et l'hydrolyse. Dans le premier cas, l'énergie d'activation E_r de la réaction



doit être inférieure à E_i , énergie d'activation de

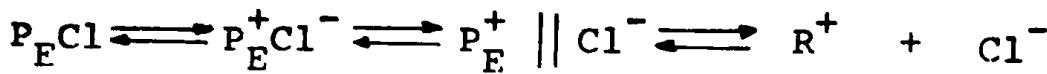
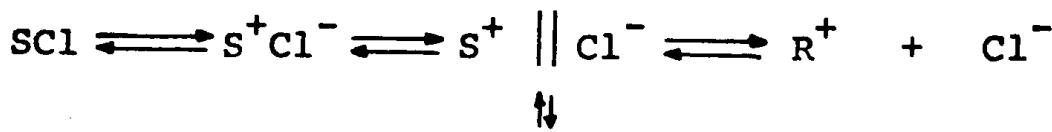


La réaction d'alcoolysse a donc lieu uniquement au niveau des paires d'ions intimes.

Dans le cas de l'hydrolyse, on a, au contraire, $E_i < E_r$, ce qui correspond à la formation possible de $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$ et une action de l'eau sur R^+X^- ou $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$.

Tout ceci revient à dire que l'action nucléophile l'emporte sur l'effet de solvatation et de dissociation dans le cas

Schéma II



où R^+ représente l'ion mésomère solvaté $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH})^+$.

En fait, s'il l'on voulait que le Schéma II soit tout-à-fait complet, il faudrait faire intervenir P_ZCl . Or l'expérience montre que les isomérisations



sont parfaitement négligeables par rapport à $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$.

Il a été montré (123) que cette dernière transposition ne pouvait se faire qu'à partir d'une paire d'ions solvatés ou d'un ion "libre". Contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools, le rôle solvatant de l'eau est plus important que l'action nucléophile, c'est-à-dire que la vitesse de formation des paires d'ions ou des ions libres, due à l'effet solvatant et dissociant du milieu est beaucoup plus rapide que la vitesse de formation des alcools.

On comprend alors aisément, qu'à partir d'un des métamères pur, on obtient rapidement un mélange de chlorures et on observe des proportions d'alcools assez voisines dans le mélange final.

En outre, on peut aussi tenir compte du fait que le carbocation R^+ doit pouvoir se former beaucoup plus facilement que dans le cas des alcoolyses, ce qui tendrait également à rapprocher les compositions des mélanges d'alcools obtenus.

Cependant, cet ion mésomère peut conduire à la formation de diène(s). Or, l'expérience montre que la présence de diène(s) dans le mélange reste toujours inférieure à 1%.

On peut donc penser que l'action de l'eau a lieu essentiellement au niveau des paires d'ions solvatés.

IV) ACETOLYSE

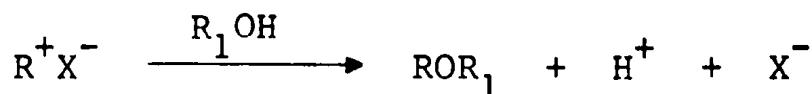
L'action de l'acide acétique sur les chlorobutènes a été également examinée. Cependant, une telle étude se heurte à certaines difficultés : on ne peut utiliser la pseudobase déjà employée dans les autres solvolyses, car elle réagit avec l'acide; d'autre part, on observe une isomérisation rapide $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_\text{E}\text{Cl}$, ce qui conduit rapidement à un mélange de chlorures (98).

Dans ces conditions, il apparaît vain de donner une constante de vitesse ou la composition du mélange final d'acétates, car on ne peut identifier facilement la part revenant à chaque chlorure.

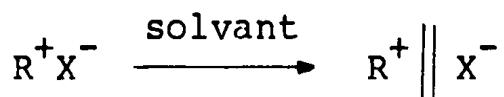
Une telle action de l'acide acétique se comprend aisément si l'on sait que son pouvoir nucléophile est inférieure à celui des alcools et de l'eau et que son caractère solvatant est non négligeable (liaison hydrogène).

En résumé, on peut comparer sur le plan thermodynamique l'action de ces différents solvants sur les chlorobutènes.

Dans les figures 9 et 10, nous avons essayé de donner l'allure des diagrammes énergétiques pour les alcoolyses et l'hydrolyse. Dans le premier cas, l'énergie d'activation E_r de la réaction



doit être inférieure à E_i , énergie d'activation de

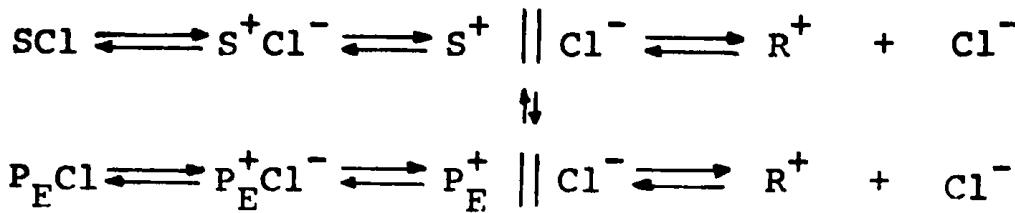


La réaction d'alcoolysis a donc lieu uniquement au niveau des paires d'ions intimes.

Dans le cas de l'hydrolyse, on a, au contraire, $E_i < E_r$, ce qui correspond à la formation possible de $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$ et une action de l'eau sur $\text{R}^+ \text{X}^-$ ou $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$.

Tout ceci revient à dire que l'action nucléophile l'emporte sur l'effet de solvatation et de dissociation dans le cas

Schéma II



où R^+ représente l'ion mésomère solvaté $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH})^+$.

En fait, s'il l'on voulait que le Schéma II soit tout-à-fait complet, il faudrait faire intervenir P_ZCl . Or l'expérience montre que les isomérisations



sont parfaitement négligeables par rapport à $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$.

Il a été montré (123) que cette dernière transposition ne pouvait se faire qu'à partir d'une paire d'ions solvatés ou d'un ion "libre". Contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools, le rôle solvatant de l'eau est plus important que l'action nucléophile, c'est-à-dire que la vitesse de formation des paires d'ions ou des ions libres, due à l'effet solvatant et dissociant du milieu est beaucoup plus rapide que la vitesse de formation des alcools.

On comprend alors aisément, qu'à partir d'un des métamères pur, on obtient rapidement un mélange de chlorures et on observe des proportions d'alcools assez voisines dans le mélange final.

En outre, on peut aussi tenir compte du fait que le carbocation R^+ doit pouvoir se former beaucoup plus facilement que dans le cas des alcoolyses, ce qui tendrait également à rapprocher les compositions des mélanges d'alcools obtenus.

Cependant, cet ion mésomère peut conduire à la formation de diène(s). Or, l'expérience montre que la présence de diène(s) dans le mélange reste toujours inférieure à 1%.

On peut donc penser que l'action de l'eau a lieu essentiellement au niveau des paires d'ions solvatés.

IV) ACETOLYSE

L'action de l'acide acétique sur les chlorobutènes a été également examinée. Cependant, une telle étude se heurte à certaines difficultés : on ne peut utiliser la pseudobase déjà employée dans les autres solvolyses, car elle réagit avec l'acide; d'autre part, on observe une isomérisation rapide $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_\text{E}\text{Cl}$, ce qui conduit rapidement à un mélange de chlorures (98).

Dans ces conditions, il apparaît vain de donner une constante de vitesse ou la composition du mélange final d'acétates, car on ne peut identifier facilement la part revenant à chaque chlorure.

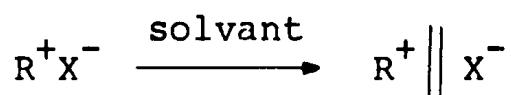
Une telle action de l'acide acétique se comprend aisément si l'on sait que son pouvoir nucléophile est inférieure à celui des alcools et de l'eau et que son caractère solvatant est non négligeable (liaison hydrogène).

En résumé, on peut comparer sur le plan thermodynamique l'action de ces différents solvants sur les chlorobutènes.

Dans les figures 9 et 10, nous avons essayé de donner l'allure des diagrammes énergétiques pour les alcoolyses et l'hydrolyse. Dans le premier cas, l'énergie d'activation E_r de la réaction



doit être inférieure à E_i , énergie d'activation de

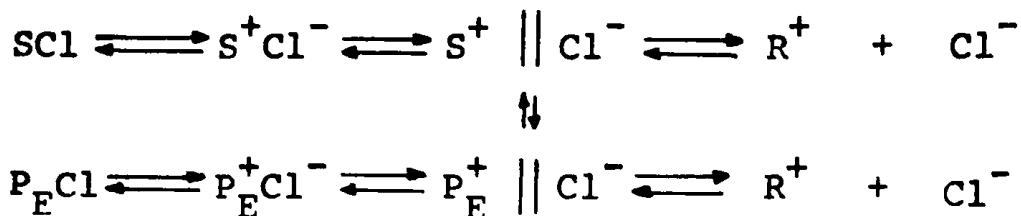


La réaction d'alcoolysse a donc lieu uniquement au niveau des paires d'ions intimes.

Dans le cas de l'hydrolyse, on a, au contraire, $E_i < E_\text{r}$, ce qui correspond à la formation possible de $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$ et une action de l'eau sur $\text{R}^+ \text{X}^-$ ou $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$.

Tout ceci revient à dire que l'action nucléophile l'emporte sur l'effet de solvatation et de dissociation dans le cas

Schéma II



où R^+ représente l'ion mésomère solvaté $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH})^+$.

En fait, s'il l'on voulait que le Schéma II soit tout-à-fait complet, il faudrait faire intervenir P_ZCl . Or l'expérience montre que les isomérisations



sont parfaitement négligeables par rapport à $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$.

Il a été montré (123) que cette dernière transposition ne pouvait se faire qu'à partir d'une paire d'ions solvatés ou d'un ion "libre". Contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools, le rôle solvatant de l'eau est plus important que l'action nucléophile, c'est-à-dire que la vitesse de formation des paires d'ions ou des ions libres, due à l'effet solvatant et dissociant du milieu est beaucoup plus rapide que la vitesse de formation des alcools.

On comprend alors aisément, qu'à partir d'un des métamères pur, on obtient rapidement un mélange de chlorures et on observe des proportions d'alcools assez voisines dans le mélange final.

En outre, on peut aussi tenir compte du fait que le carbocation R^+ doit pouvoir se former beaucoup plus facilement que dans le cas des alcoolyses, ce qui tendrait également à rapprocher les compositions des mélanges d'alcools obtenus.

Cependant, cet ion mésomère peut conduire à la formation de diène(s). Or, l'expérience montre que la présence de diène(s) dans le mélange reste toujours inférieure à 1%.

On peut donc penser que l'action de l'eau a lieu essentiellement au niveau des paires d'ions solvatés.

IV) ACETOLYSE

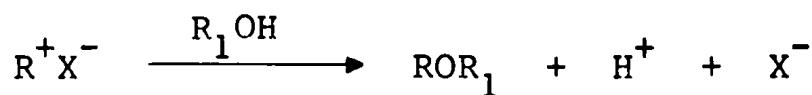
L'action de l'acide acétique sur les chlorobutènes a été également examinée. Cependant, une telle étude se heurte à certaines difficultés : on ne peut utiliser la pseudobase déjà employée dans les autres solvolyses, car elle réagit avec l'acide; d'autre part, on observe une isomérisation rapide $\text{SCl} \rightleftharpoons \text{P}_E\text{Cl}$, ce qui conduit rapidement à un mélange de chlorures (98).

Dans ces conditions, il apparaît vain de donner une constante de vitesse ou la composition du mélange final d'acétates, car on ne peut identifier facilement la part revenant à chaque chlorure.

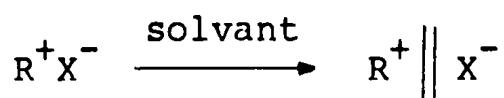
Une telle action de l'acide acétique se comprend aisément si l'on sait que son pouvoir nucléophile est inférieure à celui des alcools et de l'eau et que son caractère solvatant est non négligeable (liaison hydrogène).

En résumé, on peut comparer sur le plan thermodynamique l'action de ces différents solvants sur les chlorobutènes.

Dans les figures 9 et 10, nous avons essayé de donner l'allure des diagrammes énergétiques pour les alcoolyses et l'hydrolyse. Dans le premier cas, l'énergie d'activation E_r de la réaction



doit être inférieure à E_i , énergie d'activation de



La réaction d'alcoolysse a donc lieu uniquement au niveau des paires d'ions intimes.

Dans le cas de l'hydrolyse, on a, au contraire, $E_i < E_r$, ce qui correspond à la formation possible de $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$ et une action de l'eau sur $\text{R}^+ \text{X}^-$ ou $\text{R}^+ \parallel \text{X}^-$.

Tout ceci revient à dire que l'action nucléophile l'emporte sur l'effet de solvatation et de dissociation dans le cas

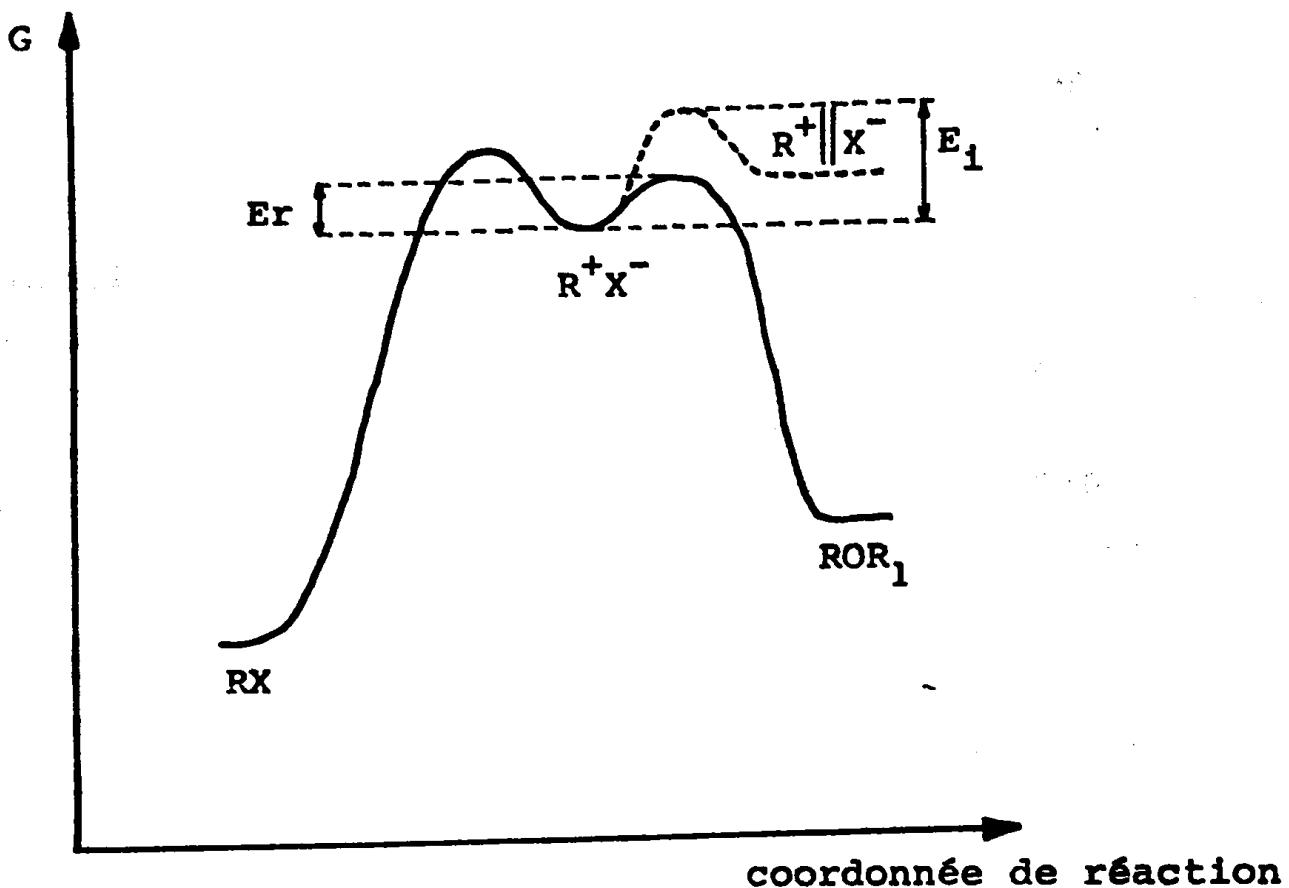


FIGURE 9 : Alcooyses

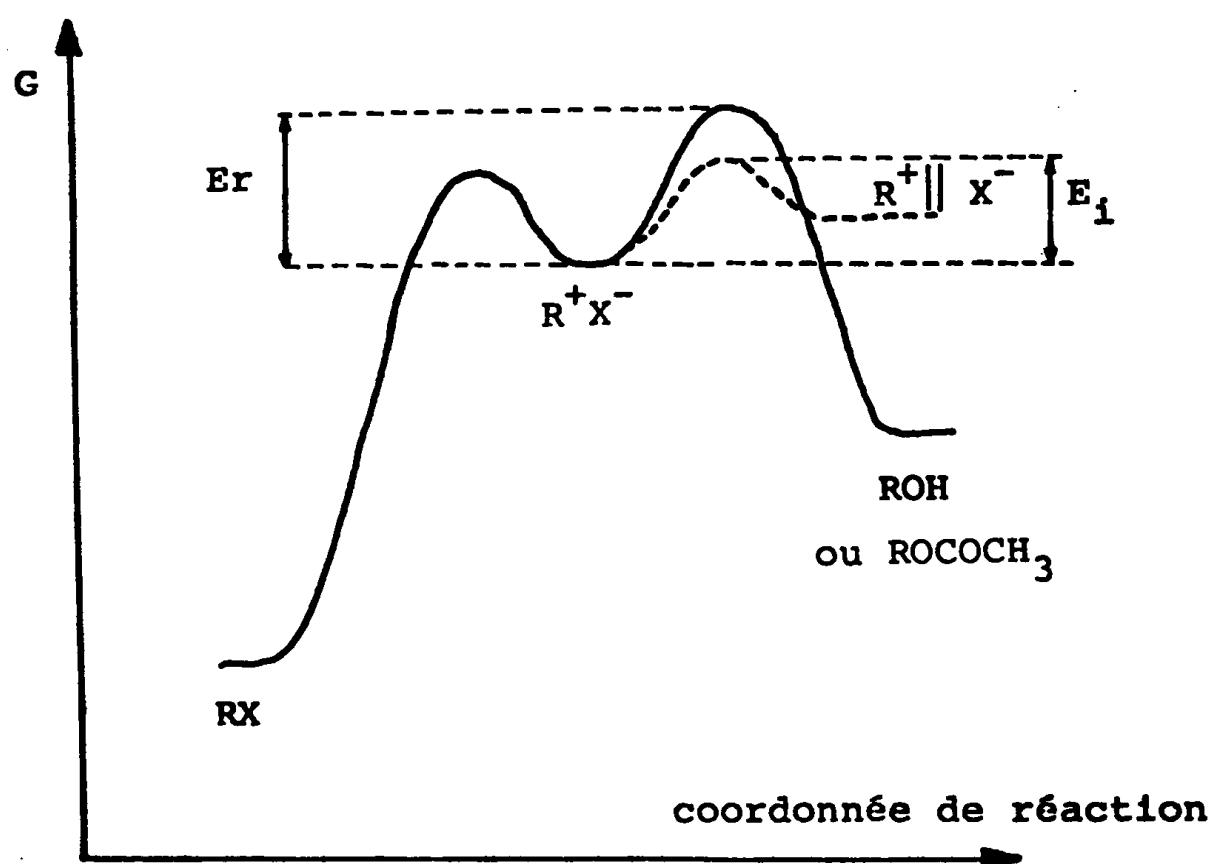


FIGURE 10: Hydrolyse et acétoxyse

des alcools, alors que les phénomènes sont inversés pour l'eau et les acides.

alcools > eau > acides
(pouvoir nucléophile décroissant)

Cette analyse nous a conduit à envisager d'autres expériences susceptibles d'étayer l'intervention d'une paire d'ions intimes sur laquelle l'action du solvant devrait se faire avec toutes les caractéristiques d'une substitution nucléophile bimoléculaire.

Ainsi, nous avons été amenés à l'étude de molécules alliant l'activité optique et la possibilité d'une transposition, et cette étude constitue la quatrième partie de ce travail.

V) PARTIE EXPERIMENTALE

V - 1) Matières premières

Isopropanol

L'alcool isopropylique est distillé une première fois afin d'éliminer la plus grosse partie d'eau.

Une deuxième distillation sur hydrure de calcium (à raison de 40 g/l) est faite à l'abri de la lumière pour éviter la formation de peroxydes, et sous courant d'azote.

Tous ces alcools sont conservés dans des flacons colorés soigneusement paraffinés.

Chlorobutènes ont été préparés par les différentes méthodes exposées dans la première partie, à partir des alcools correspondants.

Leur pureté chromatographique était toujours supérieure à 99,5%.

Ethers et acétates

Un certain nombre d'éthers a été préparé afin d'avoir une référence chromatographique.

Mode opératoire type : $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'alcool est dissoute dans 2 cm^3 de THF anhydre et le mélange est refroidi à 0°C . La solution est agitée pendant qu'on ajoute $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydrure de potassium en suspension dans l'huile. On introduit alors $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'iodure de méthyle et on continue l'agitation jusqu'à la précipitation totale de l'iodure de potassium. La solution est filtrée et l'éther est distillé.

Les éthers éthyliques et isopropyliques sont préparés de la même façon en utilisant respectivement le bromure d'éthyle et le bromure d'isopropyle comme antagoniste de l'alcoolate.

Pour les acétates de butényle, le même mode opérateur a été suivi, mais en utilisant le chlorure d'acétyle comme agent d'estérification.

V - 2) Mesures cinétiques

Les mesures ont été effectuées dans des tubes hermétiquement bouchés, placés dans un thermostat donnant une température constante à 1°C près.

Ces tubes renfermaient 10 cm³ de solution M/10 de chlorure dans un alcool anhydre et une quantité de pseudobase correspondant à la valeur stoechiométrique de HCl formé si la réaction était totale.

Au temps t, on effectuait la trempe dans un mélange à 0°C, d'éther éthylique et d'eau permutée.

Les coefficients de vitesse ont été calculés à partir des courbes expérimentales $\beta = f(t)$ où β est le degré d'avancement de la réaction, en supposant que l'ordre était égal à 1 et à partir des droites représentant la variation de $\frac{1}{\log \frac{1}{1-\beta}}$ en fonction du temps.

Le calcul par la première méthode donne des résultats reproductibles à 1% près en valeur relative.

Les valeurs moyennes figurant dans le Tableau XXI ont été obtenues, en général entre 20 et 70% de transformation. Toutes les constantes sont exprimées en sec⁻¹.

V - 3) Détection des produits formés

Pour les alcoolyses, les essais ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.). L'appareil utilisé fut un Aerograph A 90 à cataromètre.

L'analyse des mélanges a été faite sur deux colonnes: d'une part, une colonne de 6 m x 3/8' dont le support (chromosorb W 60/80 mesh) était imprégné de 25% de ββ' thiodipropionitrile.

Cette colonne a également servi pour la préparation et la purification de chlorures. D'autre part, une colonne de 6 m x 3/8' dont le support (chromosorb W 60/80mesh) était imprégné de 15% de DC 710.

Cette colonne a aussi été utilisée pour la purification d'éthers. Dans les deux cas, le gaz vecteur était l'hélium avec un débit de 40-50 ml/mn.

Les valeurs indiquées dans les tableaux XXV et XXVI sont les moyennes obtenues à partir de plusieurs mesures sur les deux colonnes précitées.

Il a en outre été vérifié par chromatographie de mélanges d'éthers et de chlorures obtenus par pesée que le coefficient de réponse du chromatographe était le même pour des composés isomères.

Dans le cas de l'hydrolyse, l'appareil utilisée fut un GIRDEL 75 à détection par ionisation de flamme.

La colonne utilisée ne comportait qu'un support (Porapak Q 4 m x 1/8') sur lequel l'eau a un temps de rétention extrêmement bref.

Le gaz vecteur utilisé était alors de l'azote sous une perte de charge de 1,5 bar.

QUATRIEME PARTIE

MECANISMES ET DISCUSSION

I) INTRODUCTION

L'étude des réactions solvolytiques d'halogénures allyliques effectuées jusqu'ici a permis d'établir les faits suivants:

1. existence parmi les produits formés au cours de la réaction de produits transposés et non transposés
2. taux de produits transposés différents suivant que l'on parte d'un chlorure allylique ou de son métamère
3. non réarrangement des composés de départ et de ceux formés durant la solvolyse
4. ordre de la réaction invariablement égal à un

Ces faits ne sont pas compatibles avec un processus SN_1 (cf. 2) ni un processus SN_2 (cf. 1). Ils ne sont pas dus non plus à des réactions parasites indépendantes (cf. 3). Par contre ils peuvent traduire l'incursion simultanée de processus SN_1 et SN_2 ou SN_2 et SN'_2 .

En l'absence de critères cinétiques significatifs, la seule voie offerte pour préciser le ou les mécanismes mis en jeu est de faire appel à des molécules alliant l'activité optique et la possibilité d'une transposition allylique.

La densité d'informations apportées par chaque expérience utilisant une telle molécule permet d'exclure ou d'admettre la participation d'un processus SN_1 , SN_2 ou SN'_2 en raisonnant sur les trois données suivantes : racémisation, inversion de WALDEN, transposition.

Par ailleurs, la comparaison de la variation de l'activité optique du mélange réactionnel et de la vitesse de minéralisation de l'halogène peut également fournir des indications sur la participation de deux processus distincts dans la réaction solvolytique à condition bien entendu qu'ils se déroulent à des vitesses différentes .

Comme nous l'avons déjà souligné, la plupart des travaux concernant le processus SN_2' a fait appel à l'utilisation de molécules cycliques. Très peu d'études ont été consacrées aux réactions mettant en jeu des molécules acycliques optiquement actives (135).

Nous avons par conséquent entrepris la synthèse de composés chiraux du type $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($R = \text{CH}_3$ et $i-\text{C}_4\text{H}_9$) dont les racémiques étaient précisément ceux étudiés dans la troisième partie de ce travail.

Les métamères de ces dérivés étant primaires, nous avons ensuite voulu nous affranchir d'une trop grande dissymétrie des pôles réactionnels par l'emploi de molécules chirales du type $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-R'$ ($R = \text{CH}_3$ et $R' = n-\text{C}_3\text{H}_7$; $R = n-\text{C}_3\text{H}_7$ et $R' = \text{CH}_3$) qui forment des couples de métamères secondaires se rapprochant le plus des molécules cycliques étudiées dans la littérature (110, 126).

II) SOLVOLYSE DES DERIVES DU TYPE $R-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

II-1 Résultats expérimentaux

Dans les tableaux XXIX, XXX et XXXI sont présentés quelques exemples de solvolysé dans le méthanol et l'éthanol.

Le tableau XXXII résume l'ensemble des essais. Nous rappelons à ce propos que la pureté optique est définie par $|N_R - N_S| / (N_R + N_S)$ où N_R représente le nombre de moles de l'énantiomère R dans le mélange et N_S le nombre de moles de l'énantiomère S dans ce même mélange.

k_α est la constante de vitesse de la réaction, mesurée par polarimétrie et k_{Cl} est la constante de vitesse déterminée par dosage des ions Cl^- .

Dans le cas du méthyl-4 chloro-3 pentène-1 nous avons utilisé un moyen de contrôle différent du rapport k_α/k_{Cl} .

A partir de l'alcool chiral nous avons synthétisé d'une part le chlorure et d'autre part les éthers méthylique et éthylique chiraux. Nous avons ensuite préparé des solutions de ces éthers dans les alcools correspondants en concentration égale à celle des éthers dans le mélange réactionnel final. L'activité optique de ces solutions est identique à celle des mélanges réactionnels obtenus précédemment (Tableau XXXI).

TABLEAU XXIX

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{S}(+) \text{CH}_3\text{-CHCl-CH=CH}_2$ $t=70^\circ\text{C}$
 (pureté optique 52%) $c=M/10$

t en mn	α_{589}	α_{578}	α_{546}	α_{436}	α_{365}	% réaction
0	0,275	0,281	0,326	0,607	1,066	0
60	0,262	0,273	0,316	0,587	1,031	4,5%
260	0,237	0,246	0,284	0,525	0,915	18,9%
480	0,212	0,227	0,259	0,474	0,813	30,4%
1455	0,147	0,152	0,174	0,306	0,502	69,7%
7200	0,090	0,015	0,107	0,177	0,264	99%
8640	0,090	0,094	0,105	0,176	0,263	100%

$$k_\alpha = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU XXX

$C_2H_5OH + S(+)$ $CH_3 - CHCl = CH_2$
 (pureté optique=52%) $t=70^\circ$ $c=M/10$

t en mn	α_{589}	α_{578}	α_{546}	α_{436}	α_{365}	% réaction
0	0,288	0,305	0,352	0,563	1,151	0
1185	0,258	0,269	0,311	0,576	1,004	14,8
1515	0,245	0,258	0,300	0,554	0,962	19,5
2360	0,223	0,233	0,269	0,493	0,851	30,7
2840	0,210	0,221	0,256	0,468	0,806	36,0
4080	0,182	0,192	0,222	0,403	0,685	48,6
5340	0,158	0,167	0,193	0,347	0,584	58,7
6810	0,138	0,145	0,165	0,296	0,490	68,9
15000	0,073	0,077	0,085	0,129	0,148	≈ 100

$$k_\alpha = 2,95 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU XXXI

$\text{CH}_3\text{OH} + (-) \text{i-C}_4\text{H}_9-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $t=80^\circ\text{C}$
 (pureté optique 31,5%) $c=M/10$

t en mn	α_{589}	α_{578}	α_{546}	α_{436}
0	-0,634	-0,674	-0,791	-1,616
180	-0,378	-0,419	-0,494	-1,006
410	-0,215	-0,227	-0,273	-0,517
1310	-0,134	-0,139	-0,163	-0,279
1930	-0,122	-0,128	-0,151	-0,244
2820	-0,116	-0,122	-0,139	-0,227
5800	-0,099	-0,102	-0,115	-0,204
pesée d'éther	-0,099	-0,103	-0,114	-0,202

Tableau XXXII

 $c = 0,1 \text{ M}$

T en °C	(+) R-CHCl-CH=CH ₂	solvant	pureté optique du dérivé 2 ^{aire}	k_{α}/k_{Cl}
70 et 80	R = CH ₃	CH ₃ OH + PB*	= celle de SC1	1
70 et 80	R = CH ₃	C ₂ H ₅ OH + PB	" " "	1
70	R = CH ₃	i-C ₃ H ₇ OH + PB	" " "	1
70	R = CH ₃	CH ₃ OH	" " "	1
70	R = CH ₃	C ₂ H ₅ OH	" " "	1
80	R = i-C ₄ H ₉	CH ₃ OH	" " "	1
80	R = i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ OH + PB	" " "	1
80	R = CH ₃	eau/dioxanne (80/20) + PB	30% de celle de SC1	> 1
80	R = CH ₃	eau/dioxanne (50/50) + PB	30% de celle de SC1	> 1
80	R = CH ₃	CH ₃ COOH	0	> 1
80	R = i-C ₄ H ₉	CH ₃ COOH	0	> 1

Scans made by Camille

* PB : pseudobase décrite dans la deuxième partie

II - 2) Discussion

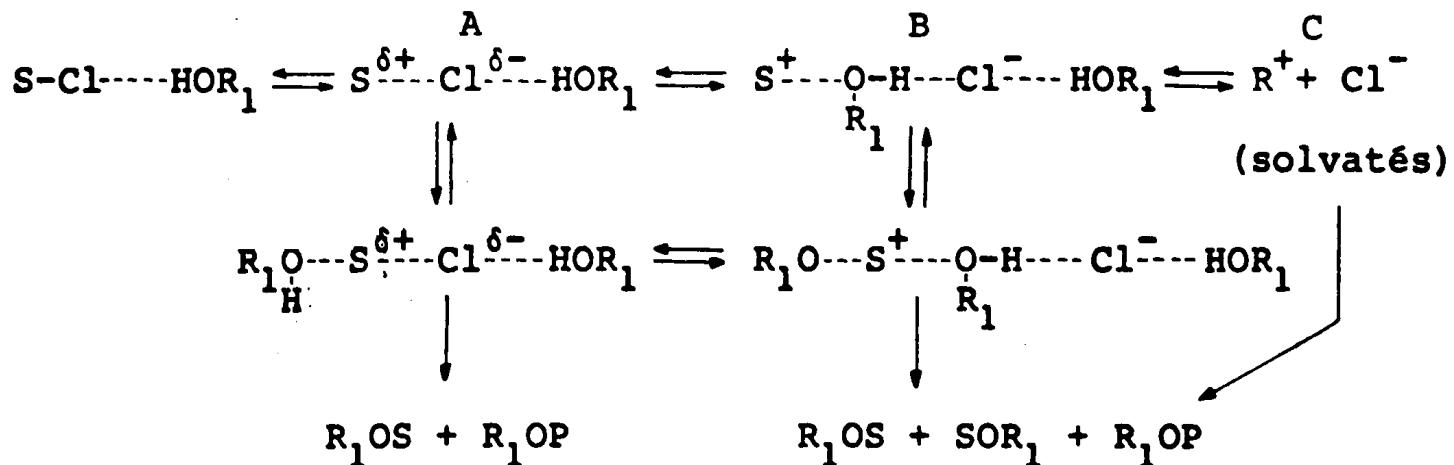
Les résultats exposés ci-dessus sont en parfait accord avec une inversion totale de configuration au niveau du carbone secondaire en milieu alcool anhydre, la pureté optique du composé secondaire formé étant égale à celle du chlorure de départ. De plus, le rapport k_a (constante de vitesse polarimétrique), k_{Cl} (constante de vitesse titrimétrique) est égal à 1 et cela malgré l'incursion d'une transposition.

En outre, la présence ou l'absence de pseudobase ne semble pas modifier sensiblement ces résultats, le fait que l'action des ions Cl^- sur les chlorures est négligeable par rapport à la solvolysse se trouve confirmé (cf. 3e partie).

Par contre, les solvolyses dans des milieux solvatants et dissociants (eau-dioxane, acide acétique) s'accompagnent d'une racémisation partielle ou totale du dérivé secondaire, et le rapport k_a/k_{Cl} est supérieur à l'unité. Il est à noter que c'est justement dans de tels solvants que nous avions constaté l'équilibre $SCl \rightleftharpoons PCl$.

Nous pouvons essayer d'interpréter ces résultats en nous servant du schéma élaboré par WINSTEIN pour les paires d'ions, mais en tenant compte du double rôle du solvant : solvatant et réactif.

Schéma III



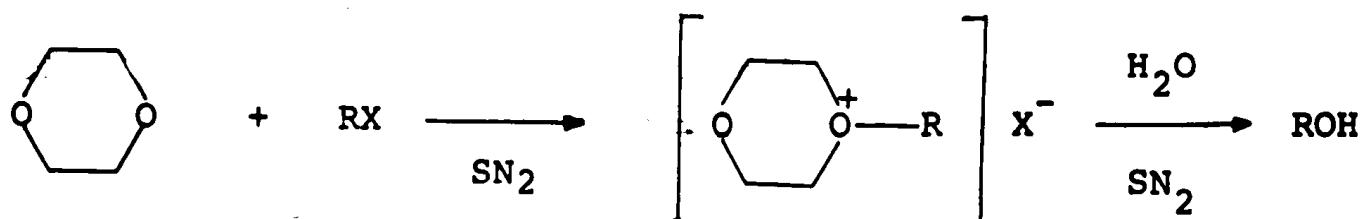
$$P = P_E + P_Z$$

D'après ce Schéma, l'intermédiaire A fournit une explication simple de l'inversion de configuration observée. Cette hypothèse a également été admise par SNEEN et BRADLEY (135) qui suggéraient que l'attaque d'un nucléophile sur une paire d'ions intimes chirale devait se faire avec inversion de WALDEN.

Les alcools étant de bons nucléophiles vont donc attaquer au niveau des paires d'ions de type A.

Dans les mélanges eau-dioxanne, la formation d'une majorité d'alcool inversé peut être expliquée par une attaque simultanée sur les différents intermédiaires.

Notons cependant que dans certains cas (136), la rétention plus ou moins importante de configuration a pu être interprétée par deux réactions de déplacement successives :



Dans le dioxane pur, nous avons constaté que la racémisation du chlorure était très lente, donc l'effet nucléophile du dioxane doit être négligeable par rapport à celui de l'eau.

Dans l'acide acétique, tous les équilibres du Schéma III doivent pouvoir se réaliser beaucoup plus rapidement que l'attaque nucléophile du solvant.

Toutes ces données expérimentales ne font que confirmer nos conclusions émises à propos de la solvolysé des chlorures racémiques et soulignent l'absence de processus $\text{S}_{\text{N}}1$ classique : à partir d'une paire d'ions de type A se forment R_1OS par $\text{S}_{\text{N}}2$ et R_1OP par $\text{S}_{\text{N}}1$.

La proportion de chacun des éthers formés est liée au facteur stérique et à la délocalisation des charges sur la molécule solvatée.

A ce propos nous pouvons signaler une expérience de solvolysé que nous avons réalisée dans le méthanol en présence de fluoroborate d'argent à partir de (+) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH=CH}_2$ et P_ECl .

La réaction est très rapide et l'on obtient les résultats suivants :

	$\text{SOCH}_3\%$	pureté optique	$\text{P}_E\text{OCH}_3\%$	$\text{P}_Z\text{OCH}_3\%$
(+) SCl	60,3	0	37,0	2,7
P_ECl	41,0	-	59,0	0,1

L'action électrophile de l'argent devrait conduire rapidement à la formation d'un carbocation libre quel que soit le chlorure de départ, et donc à la même répartition finale des éthers.

Or, pour (+) SCl on observe une distribution des produits formés tout à fait analogue à la méthanolysé non assistée (tableau XXV), et pour PCl on constate une augmentation nette de la formation de SOCH_3 , mais les proportions des éthers dans le mélange ne sont pas égales à celles obtenues à partir de SCl .

On peut essayer d'expliquer ce résultat par une réactivité très grande du carbocation primaire qui réagit rapidement par rapport à la formation du carbocation mésomère libre.

Enfin, nous avons également constaté que lorsqu'on utilise des nucléophiles donnant peu de produit transposé (107) la substitution sur le pôle secondaire se fait par SN_2 avec inversion de WALDEN.

D'après le tableau XXXIII on observe que l'action des alcoolates de sodium et de potassium sur le carbone fonctionnel procède bien d'un mécanisme SN_2 mais il apparaît que dans le cas du méthylate de lithium, la transposition est plus grande et l'éther secondaire formé est légèrement racémisé (3,5% de rétention).

Ces deux dernières données peuvent s'expliquer par un effet électrophile du lithium au niveau des paires d'ions intimes, qui favoriserait la formation de paires d'ions plus dissociées, et par conséquent la racémisation du chlorure de départ et l'apparition d'éther primaire (107,137).

Tableau XXXIII

T°C	(+) R-CHCl-CH=CH ₂	Nucléophile	Pureté optique de SOR ₁	%SOR ₁
80	R = CH ₃	CH ₃ OK 0,1M dans CH ₃ OH	= celle de SCl	96,6%
80	R = CH ₃	C ₂ H ₅ ONa 0,1M dans C ₂ H ₅ OH	" " "	95,5%
80	R = CH ₃	CH ₃ OLi 0,1M	93% de celle de SCl	85%
80	R = CH ₃	CH ₃ OH	= celle de SCl	
80	R = i-C ₄ H ₉	CH ₃ OK 0,1M dans CH ₃ OH	" " "	44%
80	R = i-C ₄ H ₉	CH ₃ OH	" " "	32%

En conclusion nous pouvons donc affirmer que l'ensemble de ces résultats a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques d'un processus SN_2' dans le cas des alcoolyses et des substitutions par les alcoolates.

En effet, l'identité de k_{α} et de k_{Cl} et l'égalité entre le pouvoir rotatoire final et celui des éthers préparés par pesée dans des conditions de concentration et de pureté optique adéquates, ne laisse subsister aucun doute quant à la concurrence des processus SN_2 et SN_2' .

Cette action a lieu sur une entité solvatée conservant son caractère chiral et excluant donc toute participation d'un mécanisme SN_1 .

III) ETUDE DES COMPOSES DU TYPE R-CHCl-CH=CH-R'

III - 1) Remarques générales

Nous avons préparé les R et S $n-C_3H_7-CHCl-CH=CH-CH_3$ et les R et S $CH_3-CHCl-CH=CH-n-C_3H_7$. Seuls les métamères de configuration E ont été utilisés.

Nous avons réalisé des méthanolyses et des éthanolyses en présence ou non de pseudobase, à des températures voisines de l'ambiante.

Afin de disposer d'indications expérimentales des conséquences d'un processus SN_2 sur ces chlorures, nous leur avons opposé des alcoolates de sodium et de potassium en solutions concentrées.

En ce qui concerne l'activité optique, nous avons constaté dans les solvolyses que les pouvoirs rotatoires finals des mélanges réactionnels étaient particulièrement faibles. Cependant, des expériences répétées ont montré que ces valeurs étaient parfaitement reproductibles. Elles ne sont d'ailleurs pas très différentes si l'on remplace le solvant par une solution d'alcoolate dans ce même alcool.

En ce qui concerne la nature des produits formés, l'expérience a montré :

TABLEAU XXXIV

	$(+)$ -n-C ₃ H ₇ -CHCl-CH=CH-CH ₃ + CH ₃ OH				T = 22°C		
t en mn	1 cm ³	4 cm ³	α ₅₇₈	α ₅₄₆	α ₄₃₆	α ₃₆₅	% réaction
0	+0,174	+0,198	+0,364	+0,660	-	-	-
80	+0,110	+0,124	+0,240	+0,442	35,2		
175	+0,078	+0,086	+0,160	+0,292	52,7		
225	+0,062	+0,072	+0,136	+0,244	63,7		
310	+0,038	+0,040	+0,074	+0,136	74,7		
1170	-0,002	-0,004	-0,008	-0,014	-		
3000	-0,008	-0,010	-0,032	-0,052	100		

$$k_a = 7,43 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad k_{Cl} = 5,72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_a}{k_{Cl}} = 1,31$$

TABLEAU XXXV

(-)CH₃-CHCl-CH=CH-n-C₃H₇ + CH₃OH T = 22°C

c = 0,1M l = 1 dm

t en mn	α_{589}	α_{578}	α_{546}	α_{436}	% réaction
0	-0,605	-0,648	-0,742	-1,344	
65	-0,466	-0,498	-0,572	-1,017	24,7
120	-0,371	-0,396	-0,453	-0,797	41,5
210	-0,264	-0,282	-0,323	-0,560	60,4
320	-0,123	-0,132	-0,151	-0,263	85,4
465	-0,044	-0,048	-0,056	-0,097	99,3
1395	-0,040	-0,044	-0,052	-0,088	-
2880	-0,040	-0,044	-0,050	-0,087	100

$$k_\alpha = 7,41 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{Cl}} = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\alpha/k_{\text{Cl}} = 1,29$$

TABLEAU XXXVI

Température en °C	Chlorure de départ	Nucléophile	α_f^*
20	(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	CH ₃ OH +PB	-
23	(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ OH +PB	-
20	(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ OH	-
23	(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	CH ₃ OH	-
20	(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	C ₂ H ₅ OH	-
22	(-) Pr-CHCl-CH=CH-Me	CH ₃ ONa (2,5M) dans CH ₃ OH	+
27	(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ OK (2,5M) dans C ₂ H ₅ OH	-
23	(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	CH ₃ ONa (1,5M) dans CH ₃ OH	-

* : af signe du pouvoir rotatoire final

- l'absence de diène(s) pour les essais en présence de pseudobase
- la présence de quantités de diène(s) $\leq 1\%$ dans les autres cas
- que dans la solvolysé du dérivé $\text{Pr}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$, l'éther transposé E $\text{Me}-\text{CHOR}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Pr}$ se formait de façon prépondérante quelles que soient les conditions opératoires
- que dans la solvolysé du composé $\text{Me}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Pr}$, l'éther non transposé E $\text{Me}-\text{CHOR}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Pr}$ se faisait en quantité prédominante.

En fait, pour les deux derniers points, il est vain d'indiquer la composition exacte du mélange final car il est apparu impossible de débarrasser les chlorures de leur métamère toujours présent lors de leur préparation (voir partie expérimentale).

On ne peut donc pas estimer avec précision le taux d'éther transposé obtenu à partir d'un des métamères pur. Ces difficultés ne sont cependant pas insurmontables.

III - 2) Résultats expérimentaux

Dans les Tableaux XXXIV et XXXV figurent deux expériences typiques de solvolyses et dans le Tableau XXXVI, nous avons résumé l'ensemble des résultats expérimentaux dans ces domaines.

III - 3) Discussion

L'étude des solvolyses des composés du type $\text{R}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ peut apporter, grâce à une parenté de structure évidente, de nombreuses données directement comparables à celles obtenues dans l'étude des molécules cycliques.

Or, diverses considérations stéréochimiques ont pu montrer la concurrence des processus SN_2 et SN'_2 au cours des substitutions nucléophiles mettant en jeu des composés cycliques.

Certains des critères, permettant d'envisager l'intervention unique de ces processus à l'exclusion de tout autre, en particulier du processus S_N_1 , ont été discutés à l'occasion des solvolyses des dérivés du type $R-CHCl-CH=CH_2$

Nous reprendrons ici la discussion de ces critères en les appliquant aux composés $R-CHCl-CH=CH-R'$, mais nous y en ajouterons deux autres :

Le premier concerne la simultanéité de l'attaque du nucléophile et du départ de l'halogène, en d'autres termes le caractère concerté des processus.

Le second est lié à l'état plus ou moins proche de l'état fondamental, dans lequel se trouve le composé allylique au moment où il réagit (131).

Les données expérimentales sur lesquelles repose la discussion de ces deux points, sont :

- la comparaison des grandeurs k_α (constante polarimétrique) et k_{Cl} (constante titrimétrique)
- la prévision du signe final du pouvoir rotatoire par application des règles de WOODWARD-HOFFMANN (ou des règles de parité de MATHIEU) compte tenu de la composition du mélange réactionnel final.

Au terme de cette discussion, nous tenterons d'établir un schéma complet du processus solvolytique.

L'expérience montre la présence effective d'éthers transposés et non transposés ainsi que la faible proportion de diènes (< 1%). Cependant il faut noter que le produit initial n'est pas pur : il renferme environ 40-45% de son métamère, et le produit transposé pourrait provenir de ce dernier.

Si tel était le cas, on pourrait difficilement interpréter le fait que le pouvoir rotatoire du mélange final n'est pas nul lorsque l'éther transposé est en quantité prépondérante, car dans le mélange initial de chlorures, il paraît vraisemblable que le métamère du chlorure préparé à partir de l'alcool est racémique ou peu actif (voir partie expérimentale). Dans ces conditions, il semble légitime d'attribuer la présence d'éther transposé optiquement actif au chlorure de départ lui-même chiral.

Le raisonnement suivi peut également s'appliquer lorsque l'éther non transposé chiral est prédominant (solvolyse de Me-CHCl-CH=CH-Pr).

L'ensemble de ces données nous permet d'établir la formation de produit transposé et non transposé à partir d'un des chlorures.

Nos expériences ont également montré le non réarrangement de produits formés. En effet, lorsque la réaction est terminée, on n'observe aucune variation de la composition du mélange en fonction du temps.

De plus, nous avons vérifié que chacun des éthers ne s'isomérise pas dans les conditions opératoires utilisées.

En ce qui concerne le réarrangement du produit de départ, aucune mesure directe n'a permis de la mesurer, car on ne peut séparer les chlorures métamères en C.P.G. Cependant des déterminations indirectes ont pu permettre d'envisager son existence (voir ci-après).

- La mesure du rapport k_{α}/k_{Cl} a été effectuée dans un certain nombre d'essais. Dans tous les cas, il a été trouvé > 1

(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr
dans CH_3OH

$$k_{\alpha}/k_{Cl} = 1,29$$

(+) Me-CHCl-CH=CH-Pr
dans C_2H_5OH

$$k_{\alpha}/k_{Cl} = 1,07$$

(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me
dans CH_3OH

$$k_{\alpha}/k_{Cl} = 1,31$$

D'après les schémas II et III et les propriétés des paires d'ions énoncées par WINSTEIN, la racémisation peut être due :

- à une transposition $(+)\text{R}^+\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{R}^+ \parallel \text{Cl}^- \rightleftharpoons (-)\text{R}^+\text{Cl}^-$
au niveau des paires d'ions solvatés

- à l'action du solvant sur $\text{R}^+ \parallel \text{Cl}^-$ ou R^+

Il est vraisemblable que les diverses possibilités sont concurrentes et que le réarrangement des produits de départ n'est à priori pas à exclure.

Le dernier point de notre discussion concerne l'aspect stéréochimique des processus SN_2 : inversion de WALDEN, et SN'_2 : application des règles de WOODWARD-HOFFMANN si le processus est concerté et si l'entité réagissante est proche de l'état fondamental de la molécule (ce qui exclut les entités B et C du Schéma III).

Avant de discuter de façon détaillée nos résultats, il peut être utile de rappeler que le problème du mécanisme SN'_2 a fait l'objet de nombreux travaux théoriques (138, 139, 140, 141).

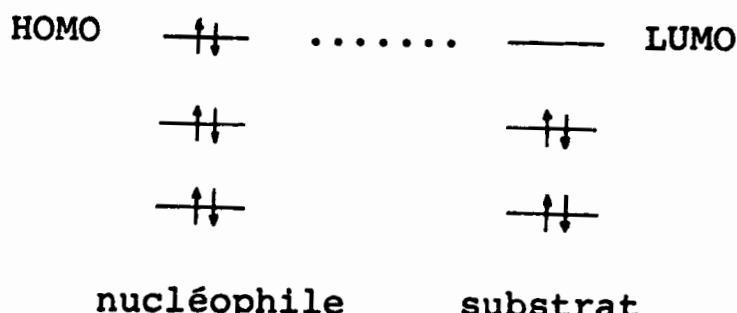
On peut essayer de résumer ici l'essentiel des conclusions retenues.

La stéréoélectronie, c'est-à-dire la corrélation entre l'aspect stérique des réactions et la répartition électronique dans les molécules a donné lieu à des modes de représentation ou à des interprétations cohérentes, mais fort différentes par leur abord (142).

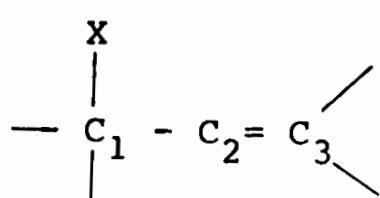
La notion d'orbitales frontières dégagée par FUKUI (143, 144) semble cependant être le concept le plus fructueux élaboré ces dernières années dans ce domaine.

Cette théorie fait appel aux orbitales moléculaires, qui sont l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO).

Une réaction nucléophile résulte alors de la fusion de l'orbitale HOMO du réactif avec l'orbitale LUMO du substrat



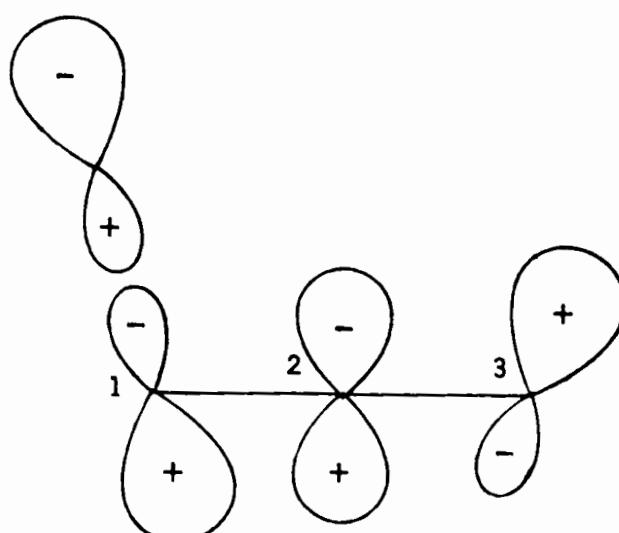
Dans le cas d'un dérivé allylique du type



l'orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est la troisième; les deux premières étant occupées chacune par deux électrons (138).

En outre, dans l'état de transition, les orbitales atomiques des carbones 1 et 3 participant aux orbitales moléculaires sont des hybrides possédant un caractère 2s en plus du caractère 2p.

Si l'on choisit arbitrairement le signe + pour l'orbitale atomique du carbone 1 dans la liaison C-X, on peut alors schématiser, après maximalisation de l'énergie de liaison la participation de chaque atome à l'orbitale moléculaire ψ_3 (LUMO) (141)

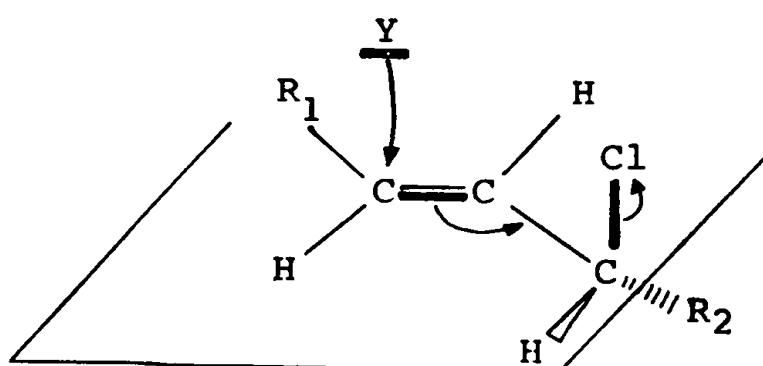


Le lobe principal de l'orbitale du carbone 3 et le groupe X étant alors du même côté du plan de la molécule, le substituant nucléophile entrera en position cis par rapport à X (145).

Un raisonnement analogue permet de prévoir une attaque S_N_2 (avec inversion) au niveau du carbone C_1 , ce que vérifie l'expérience.

Une façon plus simple d'exprimer ce résultat a été rationalisée par MATHIEU (140). En effet, suivant qu'une réaction est impaire (nombre impair de doublets électroniques mis en jeu) ou paire (nombre pair de doublets), les liaisons se rompent et se forment dans le même demi-espace (suprafacial) ou dans deux demi-espaces (antarafacial).

Dans le cas d'une substitution nucléophile en γ du carbone fonctionnel il y a trois paires d'électrons mises en jeu et le groupe nucléophile doit bien être dans le même demi-espace que le groupe partant.



Toutefois il est important de noter que l'ensemble de ces règles (145) ne s'applique que si la molécule est dans un état voisin de l'état fondamental (paire d'ions intimes) et que si la réaction est concertée (une seule étape). Si la réaction avait lieu sur une paire d'ions séparés par le solvant, il paraît probable que la transposition se ferait avec racémisation (140). Essayons de voir comment on peut appliquer ces résultats à l'étude du couple de métamères que nous avons étudié.

Dans les Schémas IV et V nous avons résumé les différentes voies réactionnelles bimoléculaires et concertées.

Dans le cas d'un processus S_N_2 pur, un seul composé doit se former, avec inversion de configuration du carbone réactionnel.

Schéma IV

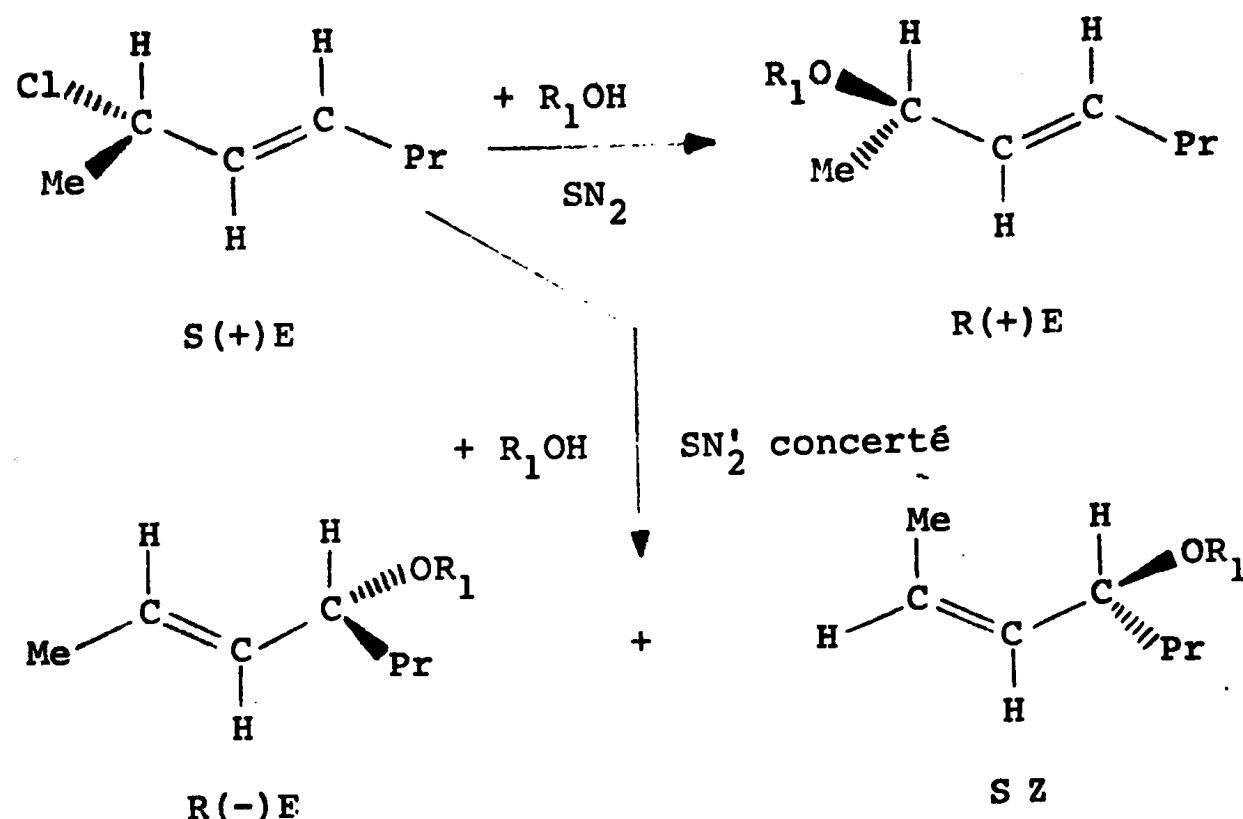
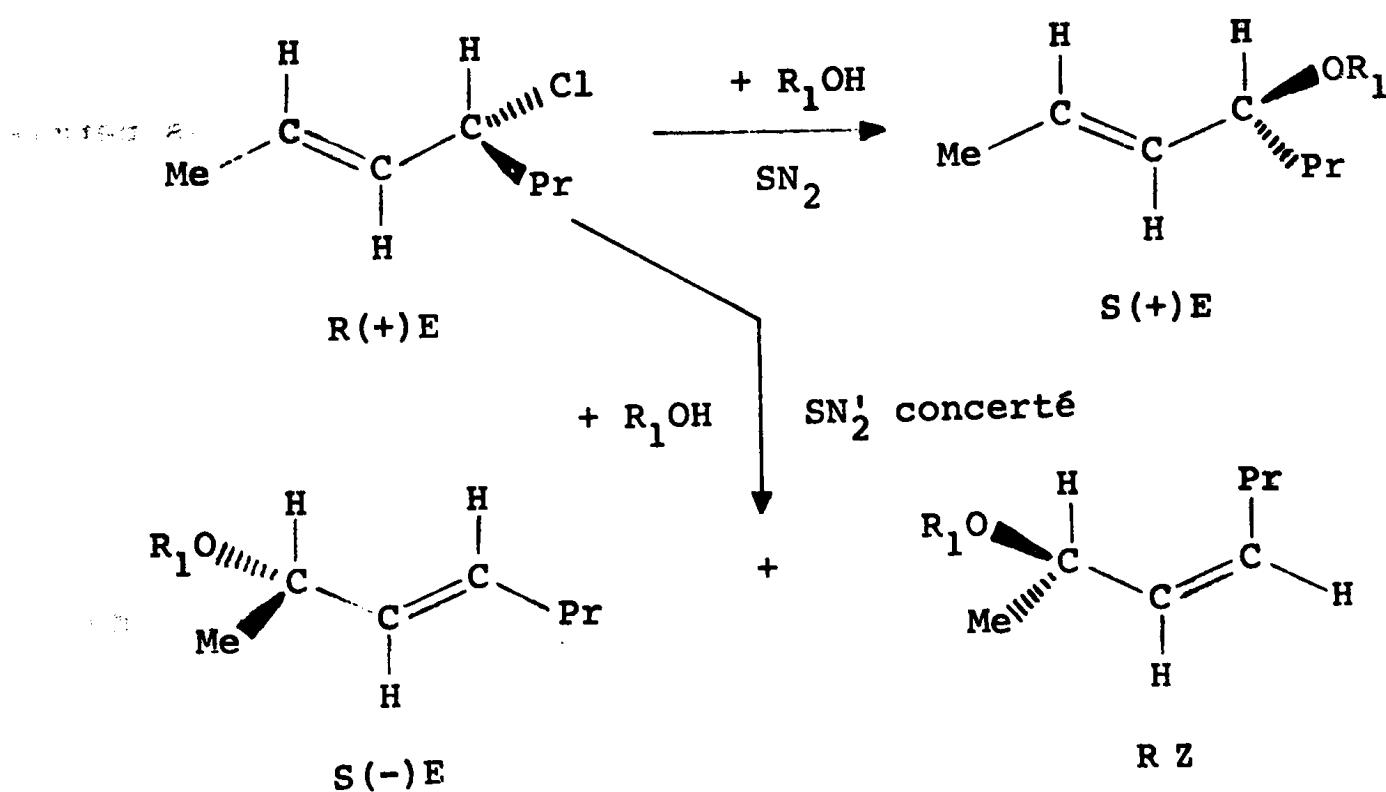
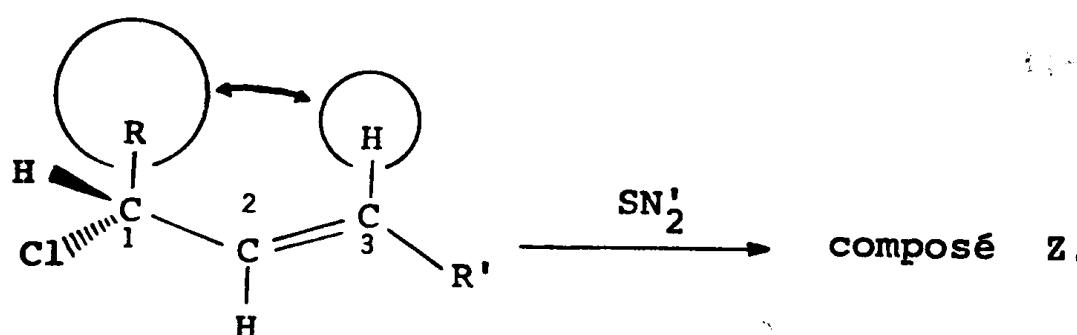
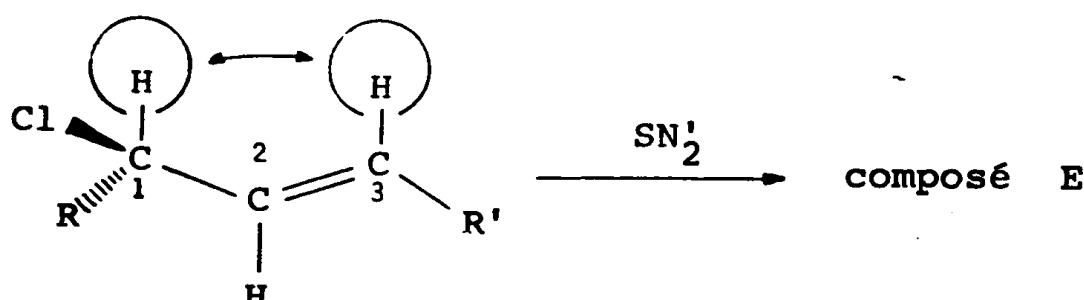


Schéma V



Par contre, si un processus SN'_2 a lieu, deux autres composés peuvent se former dans le milieu. L'un de configuration E, résultant d'une transposition à partir d'une conformation où le groupe alcoyle du carbone fonctionnel a moins d'interactions avec l'hydrogène du carbone C_3 et celui de configuration Z, résultant de l'autre conformation possible.

peu d'interaction stérique



interaction stérique
entre R et C_3 -H

En fait, les différents essais ne nous ont pas permis de mettre en évidence la formation éventuelle de composés de configuration Z, ni par Infra-rouge, ni par CPG du mélange final (Les seules expériences où de tels composés ont pu être détectés sont les alcoolyses des chlorobutènes).

Dans le cas du chloro-4 heptène-2, l'éther transposé E se forme de façon prépondérante, quel que soit le nucléophile.

Par contre, le chloro-2 heptène-3 conduit à une majorité d'éther E non transposé.

La connaissance de ces résultats et de l'activité optique des éthers formés nous permet donc de prévoir le signe du pouvoir rotatoire du mélange final.

Dans la solvolysé du (+)Pr-CHCl-CH=CH-Me, l'éther non transposé (processus SN_2) est dextrogyre, par contre l'éther transposé s'il se forme par processus SN'_2 (mécanisme concerté) est lévogyre.

L'expérience montre que la transposition est majoritaire et que le pouvoir rotatoire final est négatif (Tableau XXXVII).

Dans la solvolysé du (+)Me-CHCl-CH=CH-Me, le composé obtenu par inversion (SN_2) est dextrogyre et le composé transposé (formé par processus SN'_2 concerté) est lévogyre. Nos mesures ont établi la rétention prépondérante de structure et un pouvoir rotatoire final positif.

On constate donc que toutes ces faits expérimentaux semblent compatibles avec une attaque nucléophile ou interviennent concurremment les processus SN_2 et SN'_2 . La prédominance de l'un ou de l'autre mécanisme est tributaire de la distribution des charges sur les paires d'ions (très probablement des paires d'ions intimes) et de l'encombrement du carbone 1 et du carbone 3, la transposition devenant supérieure à 50% lorsque l'encombrement du pôle réactionnel est grand.

L'attaque sur le carbone doublement lié se fait par processus concerté puisque l'éther transposé présente un pouvoir rotatoire dont le signe est en accord avec ce que permet de prévoir un tel processus.

En outre, l'attaque SN_2 ayant lieu avec inversion, on obtient dans le mélange final des éthers de pouvoir rotatoire de signes opposés. Les proportions de ces composés étant toujours du même ordre de grandeur, cela explique la faible valeur du pouvoir rotatoire du mélange.

Tous ces résultats forment donc un bon faisceau de présomptions en la faveur d'un comportement comparable des molécules cycliques et des molécules acycliques lors des solvolyses.

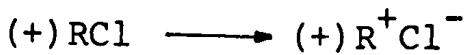
TABLEAU XXXVII

Chlorure de départ	Nucléophile	α_f	$\alpha_{SN_2}^*$	$\alpha_{SN'_2}^{**}$
(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	CH ₃ OH + PB	-	+	-
(-) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ OH + PB	-	+	-
(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ OH	-	+	-
(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	CH ₃ OH	-	-	+
(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	C ₂ H ₅ OH	-	-	+
(-) Pr-CHCl-CH=CH-Me	CH ₃ O ⁻	+	-	+
(+) Pr-CHCl-CH=CH-Me	C ₂ H ₅ O ⁻	-	+	-
(-) Me-CHCl-CH=CH-Pr	CH ₃ O ⁻	-	-	+

* $\alpha_{SN_2}^*$: signe du pouvoir rotatoire prévu si le processus SN_2 est prépondérant

** $\alpha_{SN'_2}^{**}$: signe du pouvoir rotatoire prévu si le processus SN'_2 concerté est majoritaire

D'autre part, le fait que les composés du type R-CHCl-CH=CH-R' réagissent beaucoup plus vite que les dérivés R-CHCl-CH=CH₂ ou R-CH=CH-CH₂Cl est dû au fait que l'énergie d'activation de la réaction



doit être beaucoup plus faible pour les dérivés bisubstitués. Ceci peut s'interpréter facilement car la délocalisation des charges sur la paire d'ions intimes se fait sur des carbones secondaires, stabilisant ainsi cette entité.

En outre la réaction



doit se faire également très facilement, car la racémisation du chlorure initial se fait plus rapidement que l'alcoolyse ($k_a/k_{\text{Cl}} > 1$).

En effet, GOERING (126) avait déjà envisagé l'action compétitive de processus SN₁ d'une part, et SN₂ et SN'₂ d'autre part, lors de l'alcoolyse des dérivés du chloro-3 cyclohexène. Il avait également observé que dans des solvants plus dissociants (eau, acide), le processus SN₁ devenait quasi-exclusif alors que dans des solvants plus nucléophiles, STORK et WHITE (110) ont observé des réactions régies par les processus SN₂ et SN'₂ à l'exclusion de SN₁.

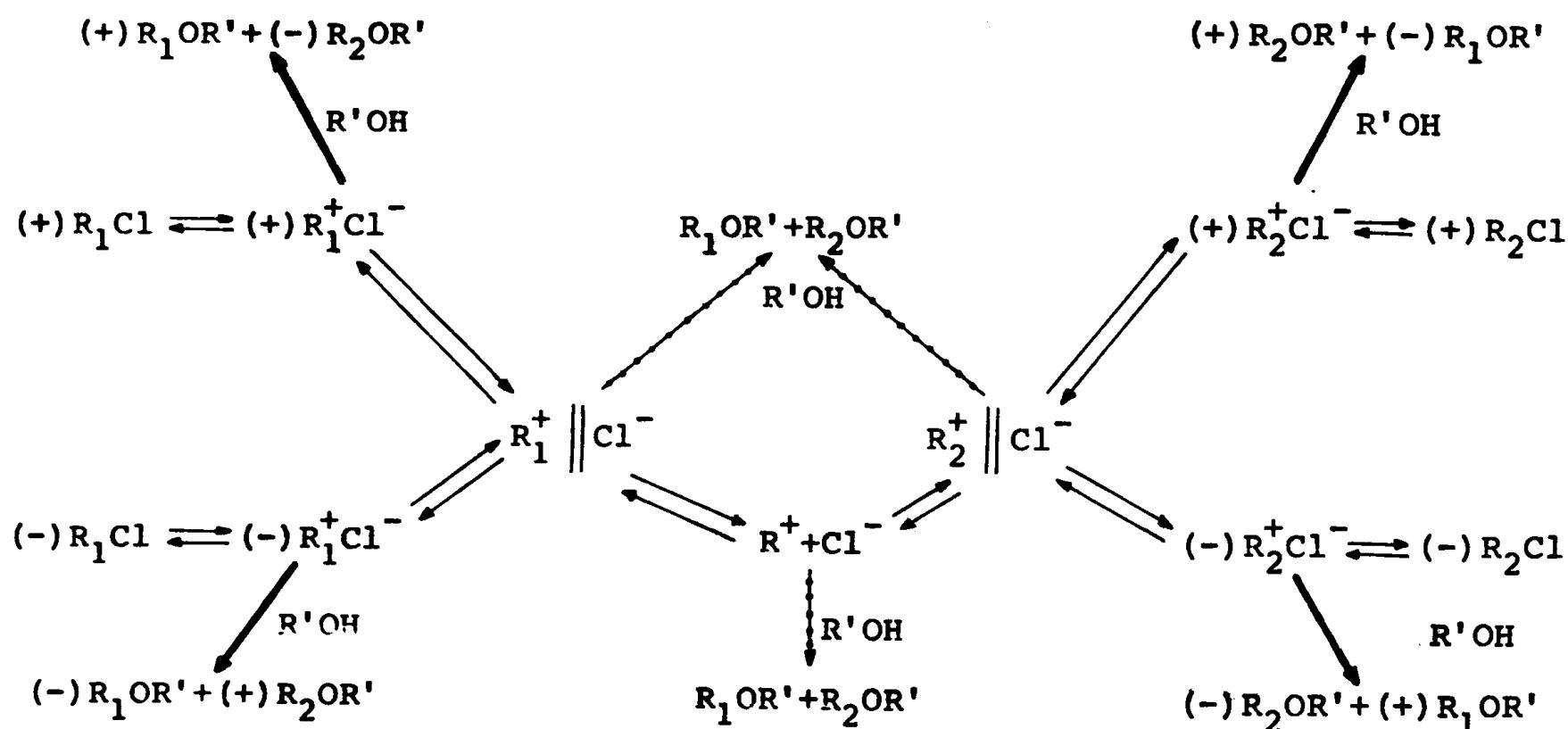
Le Schéma VI résume l'ensemble de nos résultats :

Il décrit les divers équilibres entre les paires d'ions déjà envisagés dans les Schémas précédents et permet de préciser la stéréochimie des produits formés à partir des différentes entités.

Les paires d'ions intimes conservent leur chiralité et conduisent à des produits chiraux, isomérisés ou non (processus SN₂ et SN'₂ concerté).

La solvolysé des paires d'ions séparés par le solvant fournit un mélange de composés racémiques par un processus différent du SN₁ classique. Il s'agit, en fait, d'attaques SN₂ et

SCHEMA V



S_{N}_2 et $\text{S}_{\text{N}}'_2$ concertés \longrightarrow
 "SN₁" \dashrightarrow

$\text{R}_1\text{OR}' = \text{E Pr-CHOR'-CH=CH-Me}$

$\text{R}_2\text{OR}' = \text{E Me-CHOR'-CH=CH-Pr}$

SN_2' non concertées, car la paire d'ions possède une structure trop éloignée de l'état fondamental de la molécule pour que se conservent les règles de parité (140), donc une certaine chiralité.

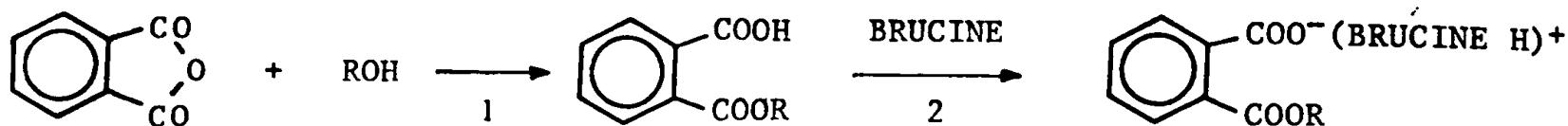
Enfin, l'attaque nucléophile sur le carbocation mésomère R^+ se fait suivant un processus SN_1 classique aboutissant à la formation d'un mélange de composés inactifs.

IV) PARTIE EXPERIMENTALE

IV - 1 - Matières premières

R et S butène-1 ol-3

Ils ont été isolés à partir des racémiques par une méthode classique (146) légèrement modifiée (147)



Mode opératoire type pour la deuxième étape :

44 g de phtalate acide (0,2 M) et 79 g de brucine (0,2 M) sont dissous à chaud dans 200 cm³ d'un mélange acétone-eau (90/10).

Après deux ou trois recristallisations dans ce même mélange on obtient un sel dont l'hydrolyse conduit à un (+)buténol de pureté optique supérieure à 97%. Ce sel peut servir ensuite àensemencer d'autres essais.

Si l'on recristallise le phtalate acide, obtenu par hydrolyse partielle du sel de brucine , dans le cyclohexane, on peut porter la pureté optique de l'alcool à ≈ 100%.

L'alcool lévogyre est obtenu à partir des sels solubles.

(+)butène-1 ol-3: $[\alpha]_D^{20} = + 33,7^\circ$ $[\alpha]_D^{20}$ litt. = + 33,7°
(1 = 1 dm ; pur)

Le (+) butène-1 ol-3 a la configuration S (148)

Phtalate acide racémique: $pF = 34^\circ C$ $pF_{litt.} = 5^\circ C$ (146)

Phtalate acide du (+) buténol optiquement pur:

$pF = 58,5^\circ C$ $pF_{litt.} = 52^\circ C$ (146)

$[\alpha]_D^{20} = + 40,5^\circ$ (c = 5 dans l'éthanol) $[\alpha]_D^{20}$ litt. = + 40,5° (146)

Analyse: C % = 65,66

Calculée C % = 65,45

H % = 5,38

H % = 5,45

Sel de brucine du (+) buténol optiquement pur:

$pF = 170^\circ C$ $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$ ($c = 2,5$ dans CHCl_3)

Analyse : C % = 68,40 Calculée: C % = 68,39

 H % = 6,19 H % = 6,22

 N % = 4,58 N % = 4,69

Ethers méthylique, éthylique et isopropylique du (+)butène-1 ol-3

préparés suivant les techniques exposées dans la troisième partie.

A partir de l'alcool dextrogyre on obtient des ethers lévogyres :

ether méthylique $[\alpha]_D^{20} = -38,5^\circ$

ether éthylique $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$ ($l = 1 \text{ dm}$; pur)

ether isopropylique $[\alpha]_D^{20} = -20,3^\circ$

R et S chloro-3 butène-1

Les chlorures optiquement actifs ont été obtenus à partir des alcools correspondants en utilisant différentes méthodes déjà exposées dans la première partie. La plupart du temps les chlorures ont été ensuite purifiés par C.P.G. préparative sur colonne $\beta\beta'$ thio-dipropionitrile .

Le S(+) butène-1 ol-3 conduit au R(-) chloro-3 butène

$[\alpha]_D^{20} = -67,2^\circ$ ($l = 1 \text{ dm}$; pur) $[\alpha]_D^{20}$ litt. = -67,2 (148)

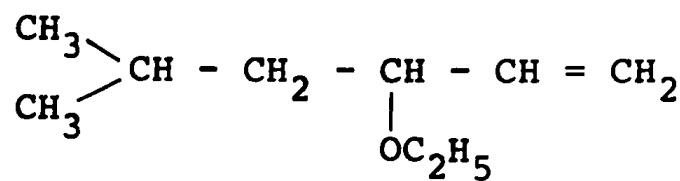
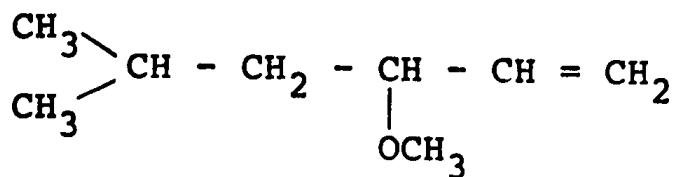
Dans diverses expériences, des chlorobutènes de différentes puretés optiques ont été employés : les résultats obtenus sont indépendants de celles-ci.

R et S méthyl-4 hexène-1 ol-3 (isobutylvinylcarbinol)

L'alcool racémique a été dédoublé par une technique analogue à celle décrite pour les buténols.

De la fraction la moins soluble du sel de brucine, on a obtenu un alcool lévogyre de pouvoir rotatoire ($l=1 \text{ dm}$; pur)

$[\alpha]_D^{20} = -6,58^\circ$



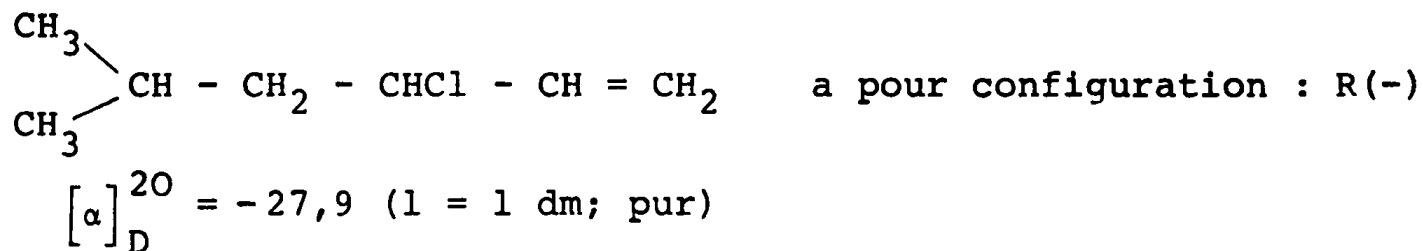
$$[\alpha]_D^{20} = 14,13 \quad (l = 1 \text{ dm}; \text{ pur}) \quad [\alpha]_D^{20} = 14,12 \quad (l = 1 \text{ dm}; \text{ pur})$$

La configuration de ces éthers est la même que celle de l'alcool de départ : à savoir, S, et la pureté optique est vraisemblablement identique (30,6 %) car la réaction ne permet pas d'envisager une rupture C-O, donc une racémisation.

R et S méthyl-4 chloro-3 hexène-1

ont été obtenus à partir des alcools correspondants et par plusieurs méthodes décrites dans la première partie.

Les métamères ont été ensuite purifiés par C.P.G. préparative. A partir de l'alcool-dextrogyre ($[\alpha]_D^{20} = +6,77^\circ$), on obtient un chlorure lévogyre (inversion de configuration).



La pureté optique est également voisine de celle de l'alcool de départ (31,5%) comme l'a prouvé la suite des mesures.

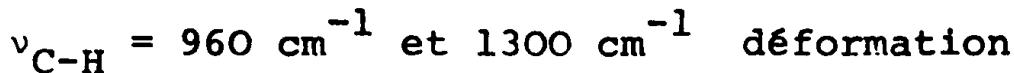
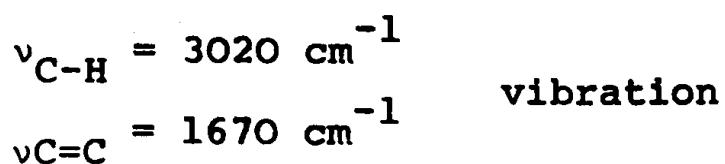
(\pm) Heptène-2 ol-4

a été préparé par condensation du bromure de propylmagnésium avec le crotonal (butène-2 al).

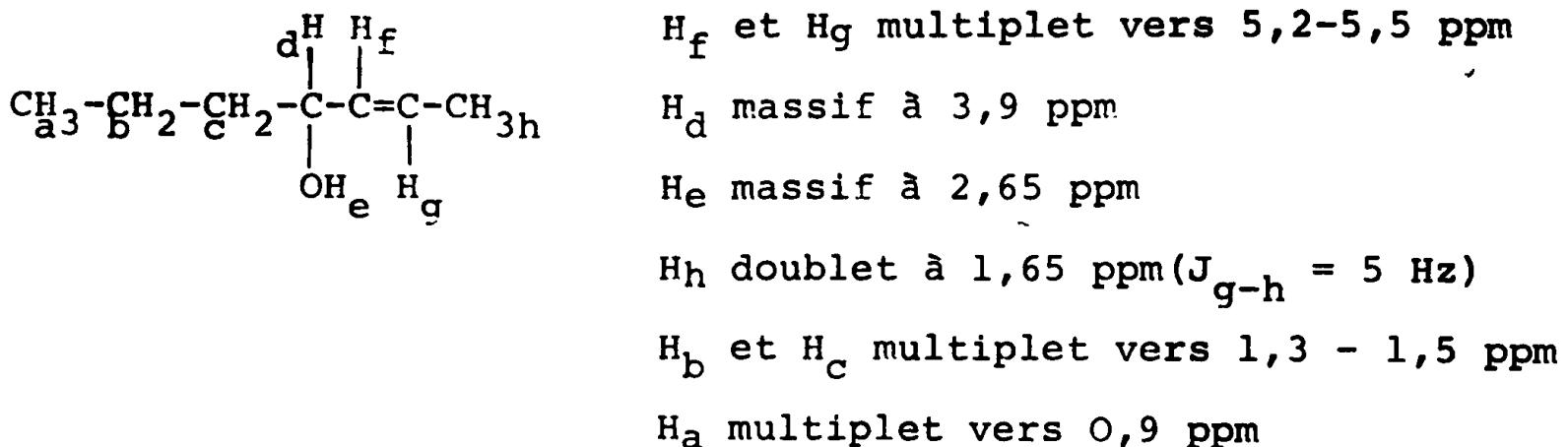
$$\text{Eb}_{760} = 155^\circ\text{C} \quad \text{Eb}_{\text{litt}} = 152 - 154^\circ\text{C} \quad (150)$$

$$n_D^{20} = 1,4365 \quad n_D^{20} \text{ litt.} = 1,4373 \quad (150)$$

Le spectre infra-rouge de l'alcool montre la présence exclusive de composé E.



Le spectre RMN est en accord avec la structure.



La pureté de l'alcool a été vérifiée par chromatographie sur colonne.
 (Carbowax 20 M (20%) ; 6m x 1/4; 100°C et perte de charge = 1,1 bar).

R et S heptène-2 ol-4

Les antipodes optiques ont été séparés par la technique au sel de brucine. Après quatre recristallisations du sel dans le mélange acétone-eau (90-10), on obtient un alcool de faible pouvoir rotatoire.

$$[\alpha]_D^{20} = -0,77^\circ \quad \text{pureté optique } 9,5\% \text{ (151)}$$

(l = 1 dm; pur)

Les eaux-mères fournissent un alcool de pureté optique voisine (17,5%). La configuration des énantiomères a été déterminée par la méthode de HOREAU (153). En effet, de nombreuses mesures (152) ont montré que dans l'estérification d'un alcool par l'acide α -phénylbutyrique, l'énantiomère R(-) de l'acide réagit plus vite avec l'énantiomère R de l'alcool. Par suite, en estérifiant un alcool partiellement ou totalement dédoublé par de l'anhydride α -phénylbutyrique racémique, le signe de l'acide formé au cours du temps permettra de déterminer la configuration de l'alcool.

Mode opératoire type : 30 µl d'alcool et 150 µl d'anhydride sont dissous dans 1 cm³ de pyridine et chauffés deux heures au bain-marie. L'ensemble est alors rotavaporé, dissous dans l'éther puis extrait par de la soude N. La phase aqueuse est lavée à l'éther, puis on mesure son pouvoir rotatoire.

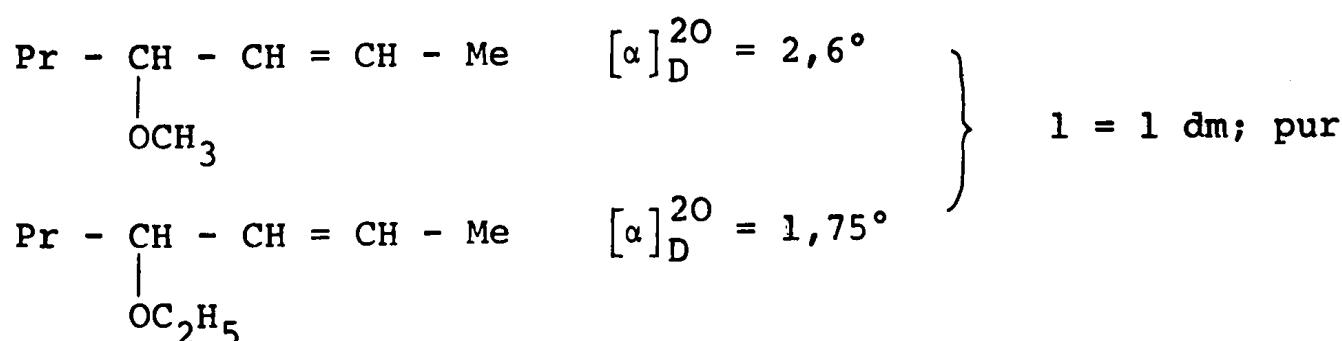
Résultats :

Alcool	Signe de l'acide	Configuration de l'alcool
(-) Pr-CHOH-CH=CH-Me	-	S
(+) Pr-CHOH-CH=CH-Me	+	R
(+) i-C ₄ H ₉ -CHOH-CH=CH ₂	-	S
(+) CH ₃ -CHOH-CH=CH ₂	-	S
(-) Me-CHOH-CH=CH-Pr	+	R

Pour les trois derniers alcools, la configuration est en accord avec la littérature.

R et S méthoxy-4 et éthoxy-4 heptène-2

Même mode opératoire que pour les autres alcools. L'alcool lévogyre (pureté optique = 9,5%) conduit à des éthers dextrogyres :



R et S chloro-4 heptène-2

Ces chlorures ont été préparés à partir de l'alcool correspondant en utilisant différentes méthodes exposées dans le premier chapitre.

Cependant, l'expérience a montré que ces composés étaient particulièrement réactifs et qu'ils se décomposaient et

s'isomérisaient facilement en les chauffant.

Nous avons donc retenu comme mode d'obtention l'action du trichlorure de phosphore en présence de pyridine.

En effet, dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de distiller le mélange final pour séparer les chlorures.

Pourtant, il est apparu difficile de déterminer le pourcentage de chacun des métamères formés, car même en CPG à base température (50°C) il se forme des heptadiènes.

En outre, les chlorures ayant des propriétés physiques très voisines, on n'obtient qu'un seul pic sur le chromatogramme quel que soit la colonne employée. Malgré tout, l'utilisation de la R.M.N. nous a permis de déterminer la composition approchée du mélange en utilisant l'intégration de différents signaux :



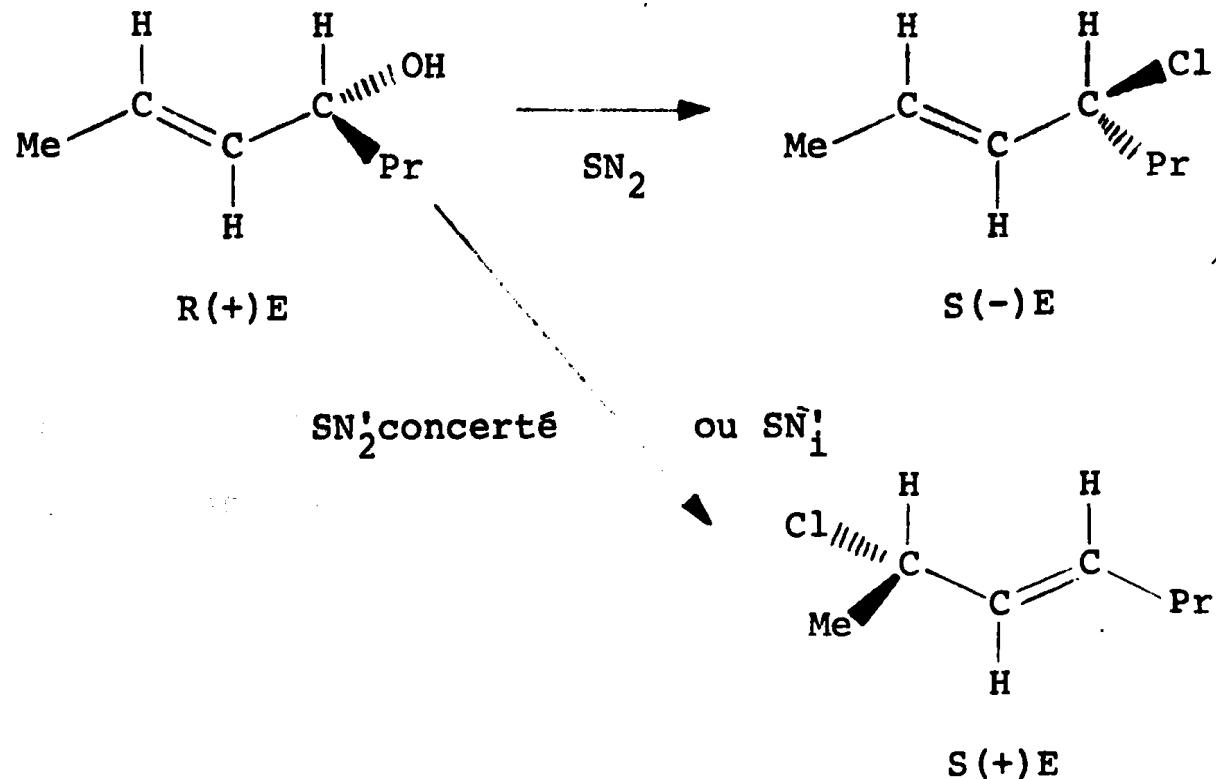
Ces signaux ont pu être attribués aux différents métamères en comparant avec les spectres RMN des alcools (voir pages 126 et 130).

Dans tous les cas, le mélange final de chlorures renferme un léger excès de $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_3\text{H}_7$, (entre 52 et 58% suivant les essais).

On peut se demander, si le chlorure transposé obtenu à partir d'un alcool optiquement actif est également actif.

Pour cela, nous pouvons faire appel aux données configurationnelles déjà utilisées dans les Schémas IV et V.

Schéma VII



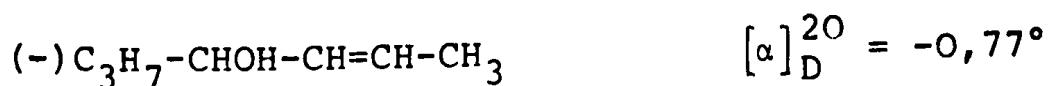
Le schéma VII nous montre que le chlorure formé sans transposition, à partir de l'alcool dextrogyre, doit être lévogyre : c'est ce que confirme l'expérience.

Le chlorure transposé doit être dextrogyre s'il se forme par un processus SN'_2 ou un mécanisme cyclique SN'_1 (entrée en *cis* du Cl par rapport à OH).

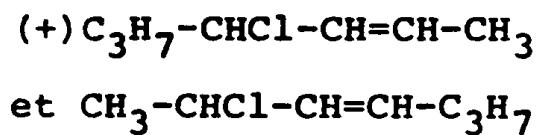
On peut aussi envisager la formation d'un composé transposé racémique par action de Cl^- non stéréospécifique au niveau d'une paire d'ions ou du chlorure non transposé déjà formé.

Quoi qu'il en soit, le signe du pouvoir rotatoire est en bon accord avec la formation de chlorure non transposé optiquement actif en quantité importante.

Par exemple, à partir de



on obtient un mélange :



$$[\alpha]_D^{20} = +1,22^\circ$$

L'analyse du mélange montre l'absence de diène(s).

C % calc. = 63,40

C % exp. = 63,52

H % calc. = 9,81

H % exp. = 9,77

Cl % calc. = 26,79

Cl % exp. = 26,63

(\pm) Heptène-3 ol-2

Cet alcool a été obtenu par condensation de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'hexène-2 al trans soigneusement distillé (produit FLUKA).

$E_b_{15} = 66^\circ C$ E_b_{14} litt. = $63^\circ C$ (154)

$n_D^{20} = 1,4352$ n_D^{20} litt. = 1,4346 (154)

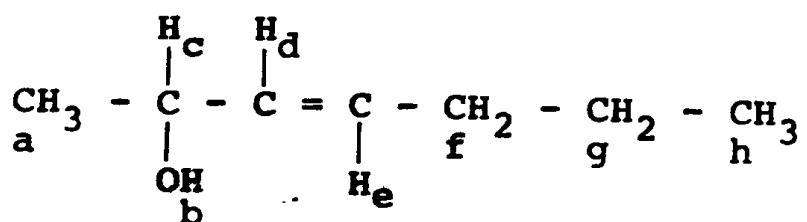
Le spectre infra-rouge de l'alcool montre la présence exclusive du composé E.

$\nu_{C-H} = 3020 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C=C} = 1668 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-H} = 960 \text{ cm}^{-1}$ et 1280 cm^{-1}

Le spectre RMN est en accord avec la structure.



H_d et H_e multiplet vers 5,4 ppm

H_c multiplet vers 4-4,2 ppm

H_b singulet à 2,45 ppm

H_f multiplet vers 1,8-2,1 ppm

H_g multiplet vers 1,2-1,5 ppm

H_a doublet à 1,1 ppm ($J_{a-c} = 6 \text{ Hz}$)

H_h triplet à 0,9 ppm ($J_{g-h} = 6 \text{ Hz}$)

R et S Heptène-3 ol-2

Les énantiomères de l'heptène-3 ol-2 n'ont pu être séparés en utilisant le sel de brucine. Une telle difficulté ont déjà été signalée dans la littérature (149) à propos de l'hexène-3 ol-2. Ce dernier a cependant pu être dédoublé grâce au sel de strychnine du phtalate acide de l'alcool.

Nous avons donc repris cette méthode pour un dédoublement satisfaisant de l'heptène-3 Ol-2.

Mode opératoire type :

26,2 g de phtalate acide (0,1 M) et 33,4 g de strychnine (0,1 M) sont dissous dans un mélange de 700 cm³ d'acétone et de 700 cm³ de méthanol. Le mélange est filtré à chaud (impuretés de la strychnine) puis on laisse refroidir lentement.

De fins cristaux blancs apparaissent (*m* = 35 g) que l'on redissout dans un mélange acétone-méthanol (50-50).

Après quatre recristallisations, on obtient des cristaux de quelques millimètres de long.

Après hydrolyse du sel de strychnine par l'acide chlorhydrique (143) puis du phtalate acide par la soude 5N, on obtient de l'alcool dextrogyre.

Les fractions solubles sont rotavaporées, puis également hydrolysées.

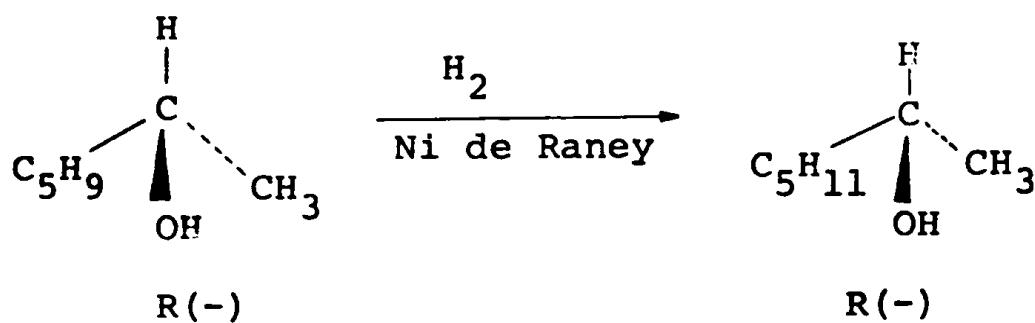
Alcool lévogyre : $[\alpha]_D^{20} = -0,43^\circ$ (*l* = 1 dm; pur)

Alcool dextrogyre: $[\alpha]_D^{20} = +0,97^\circ$ (*l* = 1 dm; pur)

La pureté optique de ces différentes fractions a pu être déterminée par hydrogénéation, car le pouvoir rotatoire spécifique de l'heptanol-2 complètement dédoublé est connu, ainsi que sa configuration (155).

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - n\text{C}_5\text{H}_{11}$ est S(+) et $[\alpha]_D^{20} = 10,32^\circ$ (*l* = 1 dm; pur).

L'hydrogénéation de l'alcool lévogyre obtenu conduit au saturé correspondant de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -4,24^\circ$ donc de pureté optique = 41,1%. On peut donc en déduire la filiation suivante :

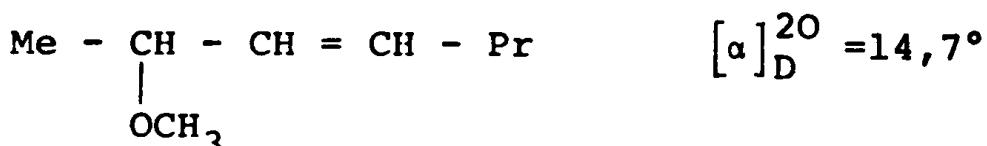
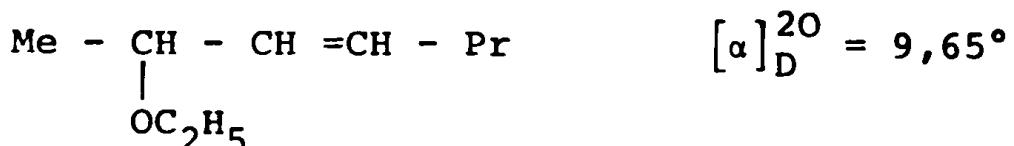


La pureté optique de l'alcool dextrogyre a également été déterminée par hydrogénéation: elle est de 92,7%.

R et S méthoxy-2 et éthoxy-2 heptène-3

Préparés de la même façon que les éthers de l'heptène-2 ol-4.

L'alcool lévogyre (pureté optique = 41,1 %) conduit à des éthers dextrogyres :



R et S chloro-2 heptène-3

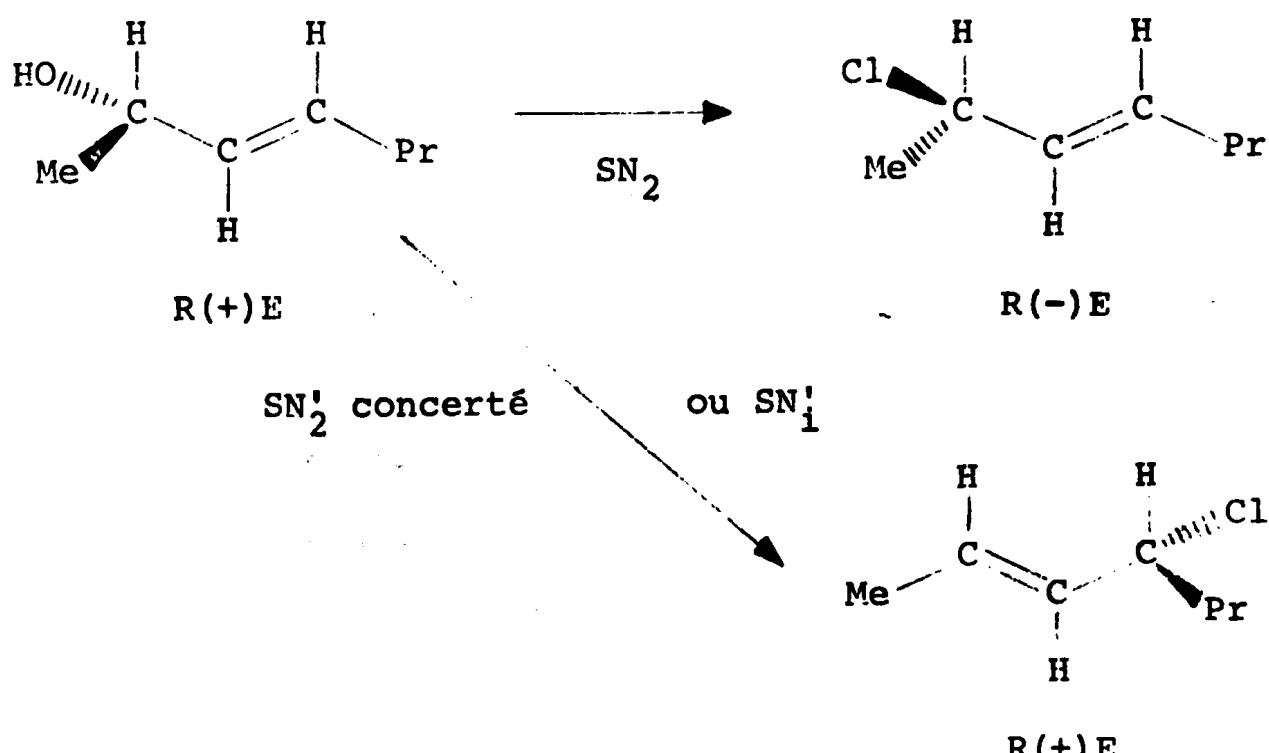
Tout comme leurs métamères, les R et S chloro-4 heptènes-2, ils ont été obtenus par action de PCl_3 en présence de pyridine sur l'alcool correspondant.

A partir de l'alcool dextrogyre (pureté optique = 92,7%) on obtient un chlorure lévogyre, ou plus exactement un mélange de $\text{Me}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Pr}$ et $\text{Pr}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$ ayant un pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D^{20} = -10,84^\circ$$

L'analyse par RMN montre la présence de 50% de chacun des métamères. Cependant des considérations de structure (Schéma VIII) nous amènent à penser que le (-)Me-CHCl-CH=CH-Pr est en quantité importante dans le mélange et que son métamère est vraisemblablement racémique.

Schéma VIII



IV - 2) Mesures cinétiques

Elles ont été effectuées d'une façon analogue à celle décrite dans la troisième partie.

Les valeurs de k_{Cl} sont obtenues à partir de la droite représentant $\log \frac{1}{1-\beta}$ en fonction du temps et où β représente le pourcentage $1-\beta$ de réaction à l'instant t (réaction du premier ordre).

IV - 3) Mesures polarimétriques

Ces mesures ont été faites sur un polarimètre PERKIN-ELMER 141 dans des cellules de 1 cm^3 .

La plupart du temps elles ont été effectuées dans une cellule de 1 dm de long pour les solutions et dans une cellule de 1 cm pour les corps purs.

Différentes longueurs d'onde ont été utilisées

$$\lambda = 589 \text{ nm}, 578 \text{ nm}, 546 \text{ nm}, 436 \text{ nm} \text{ et } 365 \text{ nm.}$$

Lors de la détermination de k_α , les pourcentages de réaction indiqués résultent d'un calcul moyen pour les différentes longueurs d'onde.

TABLEAU XXXVIII

Pouvoirs rotatoires spécifiques* des composés liquides ($l=1$ dm; pur)

	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
(S)butène-1 ol-3	+33,7	+40,9	+73,1	+122,2
(S)chloro-3 butène-1	+67,2	+81,2	+151,9	+268,8
(R)méthoxy-3 butène-1	+38,5	+43,7	+73,7	+110,5
(R)éthoxy-3 butène-1	+23	+26,8	+40,7	+ 46,7
(R)isopropyloxy-3 butène-1	+20,3	+23,3	+35,7	-
(R)acétoxy-3 butène-1	+34,3	+41,4	+75,8	+130,3
(S)méthyl-4 hexène-1 ol-3	+21,5	+26,1	+49,2	+ 87,0
(R)méthyl-4 méthoxy-3 hexène-1	+46,2	+53,9	+87,1	+127,3
(R)méthyl-4 éthoxy-3 hexène-1	+46,2	+53,8	+85,3	+121,5
(S)méthyl-4 chloro-3 hexène-1	+88,6	+109,5	+224,4	+424,7
(R)heptène-2 ol-4	+ 9,4	+ 9,90	+21,9	+ 38,5
(S)méthoxy-4 heptène-2	+27,4	+31,6	+52,3	+ 71,5
(S)éthoxy-4 heptène-2	+18,4	+21,6	+35,0	+ 52,0
(S)heptène-3 ol-2	+1,05	+ 1,45	+ 4,24	+ 10,3
(R)méthoxy-2 heptène-3	+35,75	+27,5	+45,7	+ 69,6
(R)éthoxy-2 heptène-3	+23,75	+41,9	+68,6	+ 96,7

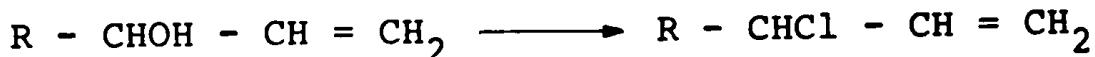
* rapportés à une pureté optique de 100%

CONCLUSION GENERALE

Si le but de ce travail était la définition d'un Schéma réactionnel pour les solvolyses de quelques chlorures allyliques, la démarche adoptée nous a permis d'apporter notre contribution dans trois domaines

- A) Synthèses sélectives
- B) Méthodologie des mesures cinétiques
- C) Mécanismes réactionnels et conséquences conceptuelles.

A) Sur le plan de la synthèse, nous avons pu améliorer la sélectivité de la transformation

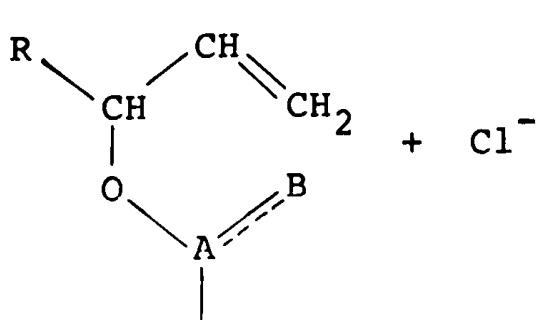


en faisant appel à des méthodes "activant" l'alcool par la formation d'un composé plus sensible que lui à l'attaque nucléophile de l'ion chlorure.

Nous avons utilisé des composés soufrés (SOCl_2 et $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) et phosphorés ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$ et $\phi_3\text{P}$).

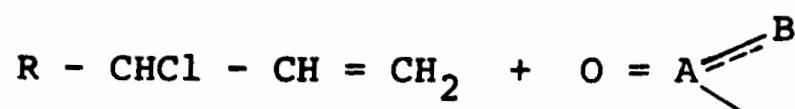
Une étude systématique a permis de rationaliser les résultats expérimentaux en les rattachant à des Schémas réactionnels connus.

La première étape est à la formation d'un dérivé réactif

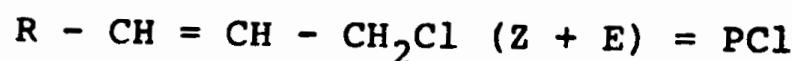


où $A = S^{++}$ ou P^+
la liaison A-B pouvant être simple ou double

L'évolution ultérieure "normale" est une attaque nucléophile de type SN_2 au niveau du carbone réactionnel conduisant ainsi à

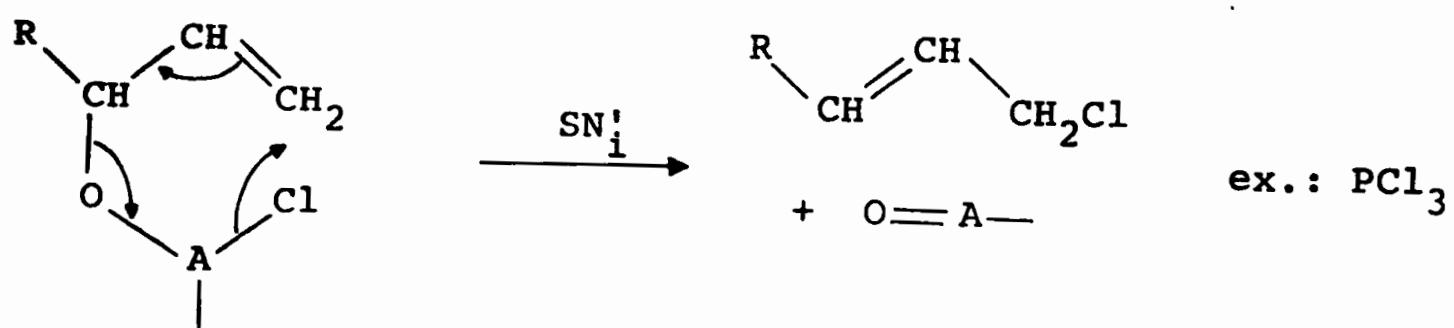


Cependant, pour la plupart des alcools utilisés, on observe toujours une proportion plus ou moins importante de chlorure(s) transposé(s).

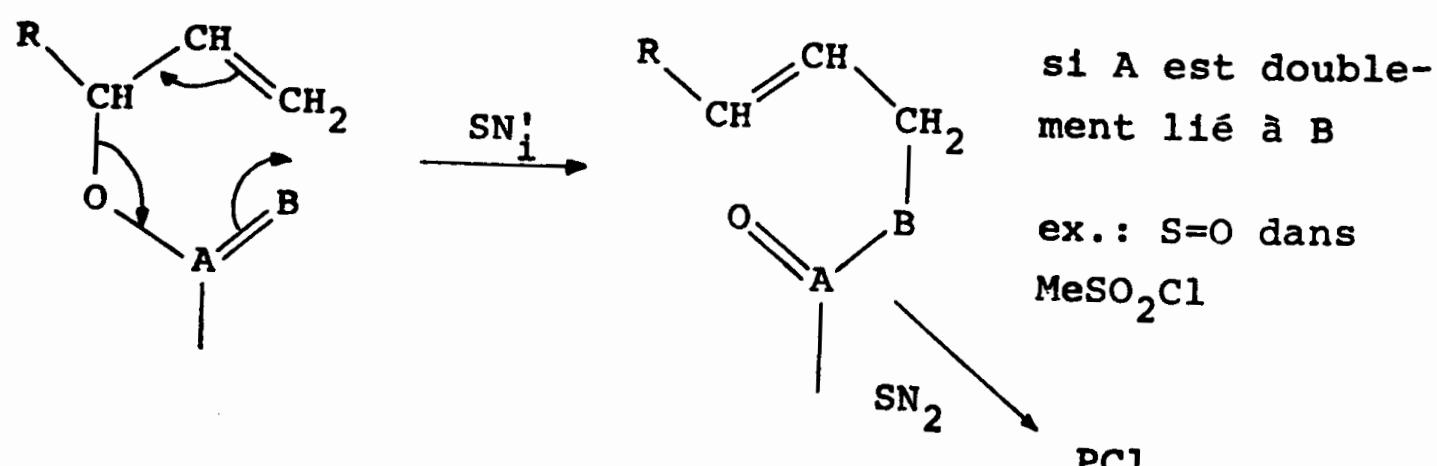


Nous avons montré que la formation de ce dérivé "anormal" pouvait être due

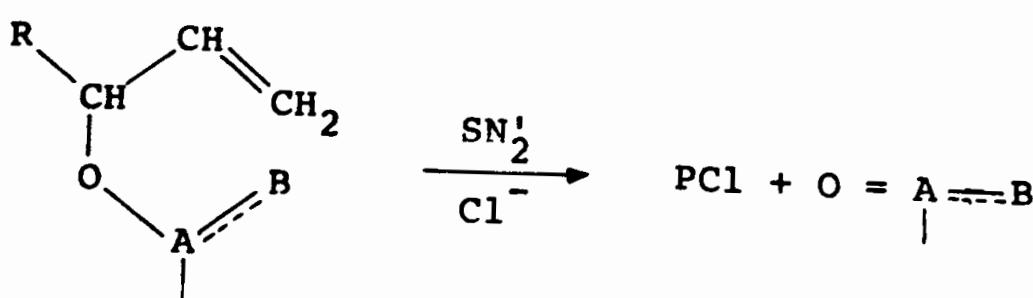
- à un réarrangement cyclique (SN'_i)



- à un réarrangement cyclique du composé réactif (SN'_i) suivi d'une substitution SN_2



- à une attaque de l'ion chlorure sur le pôle en γ (SN'_2)



En fait, aucun de ces processus ne semble exclusif et aucune de ces méthodes univoque.

Cependant, à l'aide d'une série d'alcools homologues que nous avons synthétisés, nous avons pu optimiser les conditions expérimentales permettant d'éviter au maximum la transposition et/ou la racémisation.

B) Sur le plan de la cinétique nous avons montré la validité d'une méthode précédemment élaborée au laboratoire, permettant le calcul des constantes de vitesse des deux réactions successives d'ordre 1 et l'avons étendue à l'étude d'une réaction d'ordre 1 suivie d'une réaction d'ordre 2.

Nous avons également vérifié qu'une méthode de blocage chimique par une pseudobase permettait de s'affranchir des perturbations dues à l'action du solvant sur l'acide libéré par la solvolysé d'un halogénure. Ainsi la mesure directe du coefficient de vitesse de cette réaction a pu être effectuée et la valeur trouvée s'est révélée en bon accord avec celle obtenue en l'absence de pseudobase par notre méthode de calcul.

En outre, la discussion des résultats a permis de renforcer la validité des mécanismes d'éthérification des alcools antérieurement proposés et d'étayer l'influence de l'eau sur l'ordre expérimental des courbes cinétiques pour cette réaction.

C) Les acquisitions précédentes ont été appliquées à l'étude de la solvolysé des chlorures allyliques dans différents solvants.

Les constantes de vitesse des chlorobutènes $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH=CH}_2$ et $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$ (Z et E) et la composition du mélange final ont été déterminées dans différents milieu (méthanol, éthanol, isopropanol). Ces valeurs ont été complétées par l'étude systématique de la répartition des produits formés pour une série homologue de chlorures métamères que nous avions synthétisés.

Les résultats de ces expériences ont pu être interprétés en s'appuyant sur le Schéma de WINSTEIN faisant intervenir des paires d'ions plus ou moins dissociées suivant la structure

des substrats et la nature du milieu. Puis des solvolyses en milieux plus dissociants et moins nucléophiles que les alcools (eau-dioxanne, acide acétique) ont été menées afin de vérifier l'influence du solvant sur les équilibres régissant les différentes paires d'ions.

Finalement, l'utilisation des composés allyliques optiquement actifs a permis de recouper les informations ci-dessus. En effet, l'inversion de Walden au niveau du carbone réactionnel constatée dans la majorité des cas en même temps que l'obtention de produits transposés chiraux a permis de relever des cas où le mécanisme S_N_1 était exclu, la transposition étant due à un mécanisme $S_N'_2$.

Des expériences sur des composés allyliques 1,3-disubstitués optiquement actifs ont permis, par l'application des règles de WOODWARD-HOFFMANN, de montrer le caractère concerté des processus mis en jeu.

Cet ensemble des faits expérimentaux a conduit à la définition de façon assez complète d'un schéma réactionnel pour les solvolyses et a considérablement renforcé le concept de substitution nucléophile biparticulaire avec transposition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J.S. MYNDERSE, D.J. FAULKNER, Tetrahedron 31, 1963-7(1975)
- 2) J. BAUDRENGHIEN, Bull. Soc. Chim. Belg. 31, 160 (1922)
J. BAUDRENGHIEN, Bull. Soc. Chim. Belg. 32, 237 (1923)
- 3) M. BOUIS, Bull. Soc. Chim. (4) 41, 1160 (1927)
- 4) M. BOUIS, C.R. 183, 133 (1926)
- 5) E. CHARON, Ann. Chim. (7) 17, 197 (1899)
- 6) L. CLAISEN, E. TIETZE, Ber. 59, 2344 (1926)
- 7) R. DELABY, J. LECOMPTE, Bull. Soc. Chim. (5), 4, 749 (1937)
- 8) A. JUVALA, Ber. 63, 1989 (1930)
- 9) Ch. PREVOST, Ann. Chim. (10) 10, 113 (1928)
- 10) Ch. PREVOST, Ann. Chim. (10) 10, 147 (1928)
- 11) B. GREDY, L. PIAUX, Bull. Soc. Chim. (5) 1, 1481 (1934)
- 12) C.D. HURD, R.W. MAC NAMEE, J. Amer. Chem. Soc. 59, 104 (1937)
- 13) C.D. HURD, C.I. PARRISH, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1731 (1935)
- 14) C.D. HURD, M.A. POLLACK, J. Org. Chem., 3, 565 (1939)
- 15) H. VAN RISSEGHEM, B. GREDY, C.R. 202, 489 (1936)
- 16) W.G. YOUNG, A.N. PRATER, J. Amer. Chem. Soc. 54, 404 (1932)
- 17) D.G. CLEMENS Thèse Ann Arbor, Michigan, U.S.A. (1966)
- 18) J. LABERTRANDE, D.E.S. Paris 1967
- 19) W.G. YOUNG, J.F. LANE, J. Amer. Chem. Soc. 60, 847 (1938)
- 20) F.F. CASERIO, G.E. DENNIS, R.H. DE WOLFE, W.G. YOUNG,
J. Amer. Chem. Soc., 77, 4182-3 (1955)
- 21) W.G. YOUNG, F.F. CASERIO, D.D. BRANDON, J. Amer. Chem. Soc. 82-
6163-8 (1960)
- 22) S. CZERNECKI, C. GEORGULIS, J. LABERTRANDE, Ch. PREVOST,
Bull. Soc. Chim., 10, 3568-73 (1969)
- 23) J.F. NORMANT, H. DESHAYES, Bull. Soc. Chim. 7, 2854-59 (1972)
- 24) J.D. ROBERTS, W.G. YOUNG, S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 64,

- 25) R.H. DE WOLFE, W.G. YOUNG, Chem. Rev. 56(4) 753-901 (1956)
- 26) H. BOHME, O.SIERING, Ber. 71, 2372 (1938)
- 27) L.F. HATCH, H.E. ALEXANDER, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5643 (1950)
- 28) L.F. HATCH, J.J. D'AMICO, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4393 (1951)
- 29) L.F. HATCH, S.S. NESBITT, J. Amer. Chem. Soc. 72, 358, (1950)
- 30) L.F. HATCH, S.S. NESBITT, J. Amer. Chem. Soc. 72, 727 (1950)
- 31) A. LAUCHENAUER, H. SCHINZ, Helv. Chim. Acta 34, 1514 (1951)
- 32) K. MISLOW, H.M. HELLMAN, J. Amer. Chem. Soc. 73, 244 (1951)
- 33) A.N. PUDOVIK, Izvest. Akad. Nauk. S.S.R. Otdel Khim. Nauk (1949) 83
- 34) B. GREDY, Bull. Soc. Chim. (5)2, 1029 (1935)
- 35) R.E. KEPNER; S. WINSTEIN, W.G. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc. 71, 115, (1949)
- 36) J. MEISENHEIMER, J. LINK, Ann., 508, 58 (1933)
- 37) I.D. WEBB, W.G. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc. 73, 777 (1951)
- 38) E.W. COLLINGTON, A.I. MEYERS, J. Org. Chem. 36, 3044-45 (1971)
- 39) A.I. RAZUMOV, N.N. BANKOVSKAIA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 116, 241 (1957)
- 40) J. HOOZ, S.S.H. GILANI, Canad. J. Chem. 46, 86-7 (1968)
- 41) E.I. SNYDER, J. Org. Chem. 37, 1466 (1972)
- 42) I.M. DOWNIE, J.B. HOLMES, J.B. LEE, Chem. Ind. London 900-01 (1966)
- 43) I.M. DOWNIE, J.B. LEE, M.F.S. MATOUGH, Chem. Comm. 1350-51 (1968)
- 44) B. CASTRO, C. SELVE, Bull. Soc. Chim. 12, 4368-73 (1971)
- 45) B. CASTRO, Y. CHAPLEUR, B. GROSS, C. SELVE, Tetrahedron Lett. 49, 5001-04 (1972)
- 46) A.K. BOSE, B. LAL, Tetrahedron Lett. 40, 3937-40 (1973)
- 47) G.M. KOSOLAPOFF, L. MAIER, Organic Phosphorus compounds, Wiley-Interscience (1973) 5, 23
- 48) M. DEMARcq, J. SLEZIONA, Bull. Soc. Chim., 1605 (1975)
- 49) J. MARCH, Advanced organic chemistry - Mac Graw Hill 1968

- 50) D. BRETT, I.M. DOWNIE, J.B. LEE, M.F.S. MATOUGH, Chem. and Ind. 1017-18 (1969)
- 51) R. ANEJA, A.P. DAVIES, J.A. KNAGGS, Tetrahedron Lett. 1, 67-70 (1974)
- 52) G. KAMAI, F.M. KHARRASOVA, Zh. Obschch. Khim. 27, 953 (1957)
- 53) H. HOUPKA, J. KENYON, H. PHILLIPS, J. Chem. Soc. 1700 (1929)
- 54) J. KENYON, H. PHILLIPS, V.P. PITTMAN, J. Chem. Soc. 1072-84 (1935)
- 55) J. SAN FILIPPO Jr., L.J. ROMANO, J. Org. Chem. 40, 1514-15 (1975)
- 56) D. LANDISI, S. QUICI, F. ROLLA, Synthesis 430-31 (1975)
- 57) A. PRIB, M.S. MALINOVSKII, Ukr. Khim. Zh. 30(2), 198-200 (1964)
- 58) G. STORK, P.A. GRIECO, M. GREGSON, Tetrahedron Lett. 18, 1393-5 (1969)
- 59) S. CZERNECKI, C. GEORGULIS, Bull. Soc. Chim. 405-6 (1975)
- 60) J. NORMANT, Bull. Soc. Chim. 1876 (1963)
- 61) C. GEORGULIS, Ann. Chim. 6, 13 (1961)
- 62) R.E. KEPNER, S. WINSTEIN, W.G. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc. 71, 118 (1949)
- 63) C.D. HURD, R.W. Mc NAMEE, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1648 (1932)
- 64) G.R. BACON, E.H. FARMER, J. Chem. Soc. 1076 (1937)
- 65) SMETS, Mem. Acad. Belg. 21, 57 (1947)
- 66) M. BOUIS, Ann. Chim., 2, 402 (1928)
- 67) P.D.B. de la MARE, E.D. HUGHES, P.C. MERRIMAN, L. PICCHAT, C.A. VERNON, J. Chem. Soc. 2563 (1958)
- 68) Ch. PREVOST, C. GEORGULIS, C.R. 250, 1483 (1960)
- 69) J. A. BERSON, J. Amer. Chem. Soc. 74, 359 (1952)
- 70) R. LOMBARD, J.P. STEPHAN, Bull. Soc. Chim. 1369 (1957)
- 71) C. GEORGULIS, J. LANDAIS, Ch. PREVOST, M. SIEMIATYCKI, C.R. 250, 3168 (1960)

- 72) B. FILIPPI, C. GEORGULIS, G. VILLE, J. Chim. Phys. 67(3)
442-9 (1970)
- 73) Ch. MERLIER, D.E.S. Paris 1961
- 74) Ph. COUTROT, D.E.S. Paris 1964
- 75) C. FOUCHER, D.E.S. Paris 1965
- 76) S. WINSTEIN, E. GRUNWALD, H.W. JONES, J. Amer. Chem. Soc.,
73, 2700-7 (1951)
- 77) M.J.S. DEWAR, R.J. SAMPSON, J. Chem. Soc. 2946-52 (1957)
- 78) B. BENSLEY, G. KOHNSTAM, J. Chem. Soc. 4747-54 (1957)
- 79) J.B. HYNE, R. WILLS, R.E. WONKKA, J. Amer. Chem. Soc. 84,
2914-19 (1962)
- 80) E. GRUNWALD, S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2051 (1947)
- 81) W.A. COWDREY, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, S. MASTERMAN,
A.D. SCOTT, J. Chem. Soc. 1252-71 (1937)
- 82) A.A. FROST, R.J. PEARSON, Kinetic mechanisms. John Wiley Sons,
p. 153-154
- 83) J.B. FILIPPI, C. GEORGULIS, Bull. Soc. Chim. 437 (1961)
- 84) C.N. HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. 599 (1935)
- 85) J.Y. CHIEN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2256 (1948)
- 86) V. PAL'M, A. KYRGESAAR, A. ADERMANN, Uc. Zap. Tartusk.gos.
Univ. 95, 24-30 (1960)
- 87) R. SCHWARCZ, D.E.S. Paris 1969
- 88) M.J. TIMMERMANS, Mme HENNAUT-ROLAND, J. Chim. Phys. 501-17 (1939)
- 89) R. ANSCHUTZ, W. BERNS, Berichte, 20 1389 (1887)
- 90) J.B. CONANT, W.R. KIRNER, J. Amer. Chem. Soc. 46, 241 (1924)
- 91) A.I. VOGEL, J. VOGEL, J. Chem. Soc. 644-50 (1948)
- 92) Ch. PREVOST, Bull. Soc. Chim. 1951, Cl
- 93) W.G. YOUNG, J. Chem. Educ. 27, 357 (1950)
- 94) E. BERGMANN, Helv. Chim. Acta 20, 590 (1937)

- 95) E.D. HUGHES, Trans. Faraday Soc. 37, 606 (1941)
- 96) S. WINSTEIN, Thèse, California Institute of technology 1938
- 97) J.D. ROBERTS, W.G. YOUNG, S. WINSTEIN, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2157 (1942)
- 98) A.G. CATCHPOLE, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, J. Chem. Soc. 8-17 (1948)
- 99) R.D. KEPNER, S. WINSTEIN, W.G. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc. 71, 115 (1949)
- 100) W.G. YOUNG, I.D. WEBB, H.L. GOERING, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1576 (1951)
- 101) M.J.S. DEWAR, Bull. Soc. Chim. 18, C43 (1951)
- 102) S. WINSTEIN, Bull. Soc. Chim. 18, C43 (1951)
- 103) P.D. DE LA MARE, Molecular Rearrangements, P. DE MAYO, Interscience 1963, Part 1 p.62-68
- 104) C.K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry, Cornell University Press 1969 p.855-57
- 105) M.S. NEWMAN, Steric effects in organic chemistry, John Wiley & Sons 1956 p.92-99
- 106) J.V. CARTER, Thèse, Purdue University 1967
- 107) S. CZERNECKI, Thèse, Paris 1969
- 108) P.B.D. DE LA MARE, C. A. VERNON, J. Chem. Soc. 3555 (1953)
- 109) P.B.D. DE LA MARE, E.D. HUGHES, P.C. MERRIMAN, L. PICHAT, C.A. VERNON, J. Chem. Soc. 2563 (1958)
- 110) G. STORK, W.N. WHITE, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4119 (1953)
- 111) G. STORK, I.H. CLARKE, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4619 (1956)
- 112) L.F. FIESER, M.A. ROMERO, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4716 (1953)
- 113) C.W. JEFFORD, S.N. MAHAJAN, J. GUNSHER, Tetrahedron 24, 2921 (1968)

- 114) S.Y.-K. TAM, B. FRASER-REID, Tetrahderon Lett. 49, 4897 (1973)
- 115) T.T. TAKAHASHI, J.Y. SATO, Bull. Soc. Chem. Jap. 48, 69-72 (1975)
- 116) R.M. DE MARINIS, C.N. FILER, S.M. WARASZKIEWICY, G.A. BERCHTOLD, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1193 (1974)
- 117) C. GEORGULIS, J. LANDAIS, G. VILLE, J. Chim. Phys. 67 (3) 450-7 (1970)
- 118) J. VALERO, D.E.A. Paris 1974
- 119) C.A. VERNON, J. Chem. Soc. 4462 (1954)
- 120) C. GEORGULIS, Thèse, Paris 1960
- 121) S. OAE, C.A. VANDERWERF, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2724 (1953)
- 122) A. STREITWIESER Jr., Chem. Rev. 56 (4) 571-752 (1956)
- 123) J.M. HARRIS, Progress in physical organic chemistry Vol.11 p.89-173
- 124) L. STEIN, G.W. MURPHY, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1041 (1952)
- 125) A.G. CATCHPOLE, E.D. HUGHES, J. Chem. Soc. 1, 1(1948)
- 126) H.L. GOERING, Record of Chemical progress 2, 109-127 (1960)
- 127) S. WINSTEIN, B. APPEL, R. BAKER, A. DIAZ, J. Chem. Soc. Spec. Publ. 19, 109 (1965)
- 128) D. BETHELL, V. GOLD, Carbonium Ions, Academic Press 1967
- 129) R.A. SNEEN, Accounts of Chem. Res. 6, 46-53 (1973)
- 130) D.J. RABER, J. M. HARRIS, P.V.R. SCHLEYER, Ions and ion pairs in organic reactions, Vol. II, Wiley Interscience 1974
- 131) F.G. BORDWELL, Accounts of Chem. Res. 9, 281-90 (1970)
- 132) Ch. PREVOST, C. GEORGULIS, Bull. Soc. Chim. 5, 118-98 (1957)
- 133) M. HARLE, D.E.S., Paris
- 134) E.R. THORNTON, Solvolysis mechanisms, The Ronald Press Company 1964

- 135) R.A. SNEEN, W.A. BRADLEY, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6975 (1972)
- 136) A. STREITWIESER Jr, S. ANDREADES, J. Amer. Chem. Soc.
80, 6553, (1958)
- 137) C. GEORGULIS, P. CAYZERGUES, G. VILLE, Note au C.R. à paraître
- 138) W. DRENTH, Rec. Trav. Chim. 86, 318-20 (1967)
- 139) NGUYEN TRONG ANH , Chem. Comm. 1089, (1968)
- 140) J. MATHIEU, Bull. Soc. Chim. 2, 807-16 (1973)
- 141) C.L. LIOTTA Tetrahedron Lett. 8, 523-26 (1975)
- 142) M.L. DHAR, E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, A.M.M. MANDOUR, G.A. MAW
L.I. WOOLF J. Chem. Soc. 2093 (1948)
- 143) K. FUKUI, M. FUJIMOTO, Mechanism of molecular migration,
Interscience 1969, vol. 2, p. 117
- 144) K. FUKUI, Fortsch. Chem. Forsch. 15, 1 (1970)
- 145) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
8, 781 (1969)
- 146) J. KENYON, D.R. SNELLGROVE, J. Chem. Soc. 1174 (1926)
- 147) C. GEORGULIS , G. VILLE, Bull. Soc. Chim. 8, 2974 (1971)
- 148) W.G. YOUNG, F.F. CASERIO, J. Org. Chem. 26, 245 (1961)
- 149) P.A. LEVENE, A. ROTHEN, J. Org. Chem. 1, 76 (1936)
- 150) J. REIF Berichte 41, 2743 (1908)
- 151) C.L. ARCUS, J. KENYON, J. Chem. Soc. 312-318 (1938)
- 152) A. HOREAU, H. KAGAN, Tetrahedron 2431-41 (1964)
- 153) A. HOREAU, Tetrahedron Lett. 21, 965-9 (1962)
- 154) F.L. GREENWOOD, J. Org. Chem. 24, 1735-7 (1959)
- 155) R.H. PICKARD, J. KENYON, J. Chem. Soc. 99, 45 (1911)