

Schéma 2

[9a,b]. Ce dernier, utilisé pour préparer l'*ortho*-quinone instable à partir du catéchol, est lui aussi, activé par sonication [15].

En conclusion, nous sommes amenés à formuler l'hypothèse selon laquelle, parmi les réactions de Diels-Alder, seules peuvent être activées par les ultrasons celles qui ont la possibilité de procéder par un mécanisme impliquant un radical-cation [16]. Ce processus mettant en œuvre des réactifs peu susceptibles de se vaporiser dans la bulle de cavitation, se déroule probablement à l'interface de celle-ci, et peut s'ajouter à un éventuel processus thermique dans la masse du liquide. Cette hypothèse s'accorde avec les résultats expérimentaux de la littérature [5b]. L'absence d'influence de la sonication dans les autres cas peut s'expliquer par un potentiel d'ionisation du diène trop élevé, et/ou une affinité électronique du diénophile trop faible, de sorte que la cycloaddition n'implique pas le radical-cation. C'est le cas des systèmes anthracène-anhydride maléique, cyclopentadiène-méthylvinyl cétone [7], ou acrylate de méthyle. Dans ce dernier cas, l'absence d'un signal de RPE a été vérifiée [17].

D'un point de vue pratique, le chlorure ferrique, rarement utilisé comme catalyseur de réactions de Diels-Alder, est d'une efficacité au moins égale à celle du TBPA, avec des conditions expérimentales plus aisées. Il est enfin intéressant d'observer que pour un même diène, deux diénophiles, de structures relativement proches, peuvent réagir selon des mécanismes notablement différents.

Références

1 Jeffries JB, Copeland RA, Suslick KS, Flint EB, *Science* (1992) 256, 248

- 2 Lepoint T, Mullie F, *Ultrasonics Sonochem* (1994) 1, S13
- 3 a) Fringuelli F, Tatichi A, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley J, New York, 1990
b) Oppolzer W, In : *Comprehensive Organic Synthesis*, (Trost BM, Fleming I, Eds), Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol 5 (Paquette LA, Vol Ed), p 315
- 4 a) Bauld NL, Bellville DJ, Pabon R, Chelsky R, Green G, *J Am Chem Soc* (1983) 105, 2378
b) Kochi JK, *Angew Chem Int Ed Engl* (1988) 27, 1227
c) Bauld NL, *Tetrahedron* (1989) 45, 5307
d) Sustmann R, Lücking K, Kopp G, Rese M, *Angew Chem Int Ed Engl* (1989) 28, 1713
e) Blokzijl W, Blandamer MJ, Engberts JBFN, *J Am Chem Soc* (1991) 113, 4241
- 5 a) Pindur U, Lutz G, Otto C, *Chem Rev* (1993) 93, 741
b) Nebois P, Bouaziz Z, Fillion H, Moeini L, Aurell-Piquer MJ, Luche JL, Riera A, Moyano A, Pericas MA, *Ultrasonics Sonochem* (1996) 3, 7
- 6 Bourgeois-Cury A, Goré J, *Bull Soc Chim Fr* (1992) 129, 190
- 7 Caulier T, Reisse J, *J Org Chem* (1996) 61, 2547
- 8 Low CMR, *Current Trends in Sonochemistry*, (Price GJ, Ed) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, p 59
- 9 Réactions utilisant des carbodiènes :
a) Lee J, Snyder JK, *J Am Chem Soc* (1989) 111, 1522
b) id, *J Org Chem* (1990) 55, 4995
c) Javed T, Mason TJ, Phull SS, Baker NR, Robertson A, *Ultrasonics Sonochem* (1995) 2, S3
- 10 Réactions utilisant des hétérodiènes :
a) Villacampa M, Perez JM, Avendano C, Menendez JC, *Tetrahedron* (1994) 50, 10047
b) Nebois P, Bouaziz Z, Fillion H, Luche JL, Jenner G, *Tetrahedron* (1995) 51, 4057
- 11 Clar E, *Ber Deutsch Chem Ges* (1931) 64, 1676
- 12 Sonde Ultrason-Annemasse, 30 kHz, équipée d'un réacteur thermostaté voir : Mason TJ, *Practical Sonochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1991, p 82

- 13 Eberson L, Olofsson B, Svensson JO, *Acta Chem Scand* (1992) 46, 1005
- 14 La notation [3+2] représente le nombre d'électrons intervenant dans la cycloaddition, 3 pour le diène, 2 pour le diénophile, selon la convention de Bauld et al [4]
- 15 Pautet F, Formisyn P, Bourgois J, *Archiv Pharm (Weinheim)* (1993) 326, 499
- 16 Les propriétés rédox de la cavitation ultrasonore présentent des analogies avec celles des radiations ionisantes. Suslick KS, *Ultrasound, its chemical, physical and biological effects*, VCH, Weinheim, 1988
- 17 Dickens MJ, Luche JL, résultats inédits .

Cycloadditions de Diels–Alder entre l’anthracène et l’anhydride maléique ou la benzoquinone. Catalyses chimique et sonochimique

Houda Fillion¹, Leila Moeini², Maria José Aurell-Piquer³, Jean-Louis Luche^{4*}

¹ Laboratoire de chimie organique, Institut des sciences pharmaceutiques, Université Claude-Bernard Lyon-1, 8, avenue Rockefeller, 69373 Lyon cedex 08, France ;
² 23-7, 301 Ruminasu Namiki, Namiki 3 Chome, Tsukuba city, Ibaraki 305, Japon ;

³ Departament de química organica, Universitat de Valencia, Facultat de ciencies químiques, C/Dr Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Espagne ;

⁴ Laboratoire de chimie moléculaire et environnement, Université de Savoie-ESIGEC, 73376 Le Bourget-du-Lac, France

(Reçu le 17 décembre 1996 ; accepté le 13 février 1997)

Summary — Diels–Alder additions between anthracene and maleic anhydride or benzoquinone. Chemical and sonochemical catalysis. Diels–Alder cycloadditions of anthracene with either maleic anhydride or benzoquinone behave very differently under sonication or in the presence of monoelectronic oxidizers. The second cycloaddition is influenced by both physical and chemical catalysts. As a chemical catalyst, iron trichloride exhibits an efficiency at least equal to that of the classical Bauld reagent.

Diels–Alder cycloaddition / anthracene / maleic anhydride / benzoquinone / mechanism / ultrasonic irradiation / monoelectronic oxidizer

Résumé — Les cycloadditions de Diels–Alder entre l’anthracène et l’anhydride maléique ou la benzoquinone ont des comportements très différents, que ce soit sous sonication ou en présence d’oxydants monoélectroniques. Les réactions utilisant la benzoquinone sont influencées à la fois par les catalyses physique et chimique. Dans ce dernier cas, le chlorure ferrique présente une efficacité au moins égale à celle du cation tris(bromophényl)ammoniumyl (catalyseur de Bauld).

cycloaddition Diels–Alder / anthracène / anhydride maléique / benzoquinone / mécanisme / irradiation ultrasonore / oxydant monoélectronique

La réactivité sonochimique s’explique généralement au moyen de deux théories, la théorie thermique dite du point chaud et les théories électriques. Selon la première, la cavitation ultrasonore engendre des cavités instables (cavitation transitoire) dont l’implosion en conditions adiabatiques donne lieu dans les domaines résiduels à des températures de plusieurs milliers de Kelvin et des pressions de plusieurs centaines de bars pendant quelques microsecondes [1]. Selon les théories électriques, des champs intenses sont produits par la vibration des bulles sur plusieurs centaines de cycles (cavitation stable), produisant une ionisation du contenu par un effet plasma [2].

Afin de mettre en évidence ces effets, le choix d’une réaction peut être crucial. Les cycloadditions de Diels–Alder [3] devraient constituer un modèle approprié. Si des pressions et températures élevées sont produites, des cycloadditions activées conventionnellement par chauffage, par exemple en ampoule scellée, doivent être accélérées par sonication, avec des substrats suffisamment volatils pour pénétrer dans les bulles. Pour des

modèles répondant à une activation par radical-ion [4], c’est l’interprétation électrique de la cavitation qui sera évaluée. Dans chaque cas, la sonication devrait donner lieu à des effets significatifs.

Il est donc surprenant de constater le petit nombre de réactions de Diels–Alder sonochimiques publiées à ce jour [5] qui, à part quelques cas [6–8], concernent des réactions où le diénophile est une quinone [9, 10]. En outre, on n’observe pas de relation entre l’activation et la volatilité du substrat, mettant en doute l’interprétation purement thermique. Afin d’explorer plus avant ces réactions à l’aide de systèmes plus simples que ceux généralement utilisés, les additions de l’anthracène sur l’anhydride maléique ou la benzoquinone ont été choisies. Ces réactions effectuées de manière conventionnelle au reflux du xylène conduisent à des rendements élevés [11].

La cycloaddition de l’anthracène sur l’anhydride maléique sous sonication a été décrite récemment [8], et un mécanisme impliquant un radical-ion a été exclu

* Correspondance et tirés à part

sur la base d'essais effectués en présence d'un transporteur d'électrons. Cette réaction a été réexaminée dans le toluène à 80 °C [12]. Une solution 0,15 M d'anthracène et d'anhydride maléique donne lieu à une réaction lente (tableau I). L'avancement de la réaction est indépendant de l'énergie, donc l'effet sonochimique est absent.

Tableau I. Cycloaddition avec l'anhydride maléique.

Conditions	Adduit ^b (%)
1 h,))), 82 W ^a ou agitation	27-35
2 h,))), 82 W ou agitation	35-39
3 h,))), 82 W ou agitation	45-48
3 h,))), 67 W	46-48
3 h,))), 97 W	48-51

^a)) est le symbole de l'irradiation ultrasonore ; énergie maximale du générateur : 150 W ; ^b adduit déterminé par RMN ¹H, l'adduit est stable sous sonication.

Un mécanisme par radical-cation paraît peu vraisemblable d'après les résultats suivants. Lorsque l'hexachloroantimonate de tris(bromophényl)ammoniumyl (TBPA), dont le rôle est celui d'un oxydant monoélectronique [4a,c], est ajouté en quantités catalytiques (5 %mol) à une solution d'anhydride maléique dans le dichlorométhane, la coloration bleue caractéristique persiste. En revanche, celle-ci disparaît instantanément en présence d'anthracène ou du mélange diène-diénophile. Le signal de RPE détecté dans ces deux cas est en accord avec la formation du radical-cation du diène. Cependant l'adduit n'est obtenu qu'avec un rendement de 6-10 % en 1 h, et 20 % en 14 h, sans différence significative avec la réaction en absence de TBPA. Le

radical-cation de l'anthracène ne peut donc être un intermédiaire réactionnel.

La même série d'essais a été réalisée avec la benzoquinone comme diénophile, en présence et en absence de catalyseur. Les résultats sont résumés dans le tableau II. De ces résultats, plusieurs aspects traduisent un comportement assez différent de celui du couple anthracène-anhydride maléique. Un effet sonochimique peu intense mais reproductible est mis en évidence dans le toluène. Afin de vérifier si une catalyse par un oxydant monoélectronique peut se produire dans ce cas, les essais ont été poursuivis en solution dans le dichlorométhane, le TBPA étant très peu soluble dans le toluène.

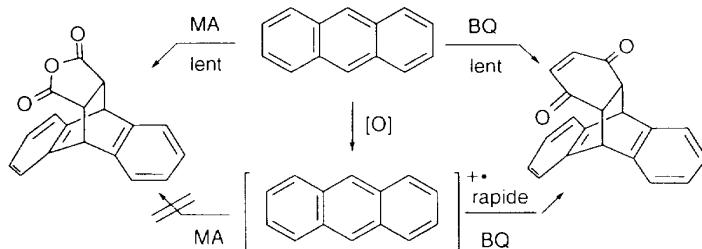
Dans le dichlorométhane, la sonication est sans effet sur la réaction, mais l'influence du catalyseur est très nette. Si l'activité catalytique du TBPA est connue [4], en revanche celle du chlorure ferrique n'est que rarement mentionnée dans la littérature [13]. La cycloaddition se produit de manière très efficace même à basse température (-50 °C pour le TBPA, 0 °C pour FeCl₃). Il paraît raisonnable dans ces conditions d'admettre que le radical-cation de l'anthracène se trouve bien sur le chemin réactionnel. Nous pouvons donc proposer le schéma 1 pour les deux réactions étudiées.

Selon ce schéma, l'étape limitante consisterait en la formation du radical-cation du diène, suivie d'une addition rapide sur le diénophile. Une coïncidence semble apparaître entre la possibilité chimique d'un mécanisme de cycloaddition [3+2] et l'activation ultrasoudure [14]. Si l'on replace les résultats précédents dans le contexte des données de la littérature, on s'aperçoit que la plupart des cycloadditions sensibles à la sonication ont été effectuées en présence d'un oxydant, soit le diénophile lui-même, *ortho*- ou *para*-quinones [9, 10], soit l'oxyde d'argent ou le sel de Frémy, (schéma 2)

Tableau II. Cycloadditions de l'anthracène avec la benzoquinone.

Conditions	Catalyseur (%mol)	T (°C)	Temps	Adduit ^a (%)
Toluène, agitation	0	80	2 h	11
Toluène,))))	0	80	2 h	23
CH ₂ Cl ₂ ,)))) ou agitation	0	25	2 h	Traces
CH ₂ Cl ₂ ,)))) ou agitation	TBPA (5 %mol) ^b	25	15 min	63-66
CH ₂ Cl ₂ , agitation	TBPA (5 %mol)	-50	15 min	60
CH ₂ Cl ₂ , agitation	TBPA (5 %mol)	25	2 h	87
CH ₂ Cl ₂ , agitation	FeCl ₃ (1 %)	0	2 h	70-80
CH ₂ Cl ₂ , agitation	FeCl ₃ (10 %)	0	30 min	95

^a Adduit déterminé par RMN ¹H, l'adduit étant stable sous sonication ; ^b pas de réaction en absence de catalyseur.



MA : anhydride maléique ; BQ : benzoquinone

Schéma 1