

RECHERCHES SUR LA REACTION DE VILSMEIER-HAACK*
ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DU COMPLEXE
PAR DES MESURES CINETIQUES EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

G.J. Martin, S. Poignant, M.L. Filleux et M.T. Quemeneur
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Université de NANTES - P.B. 1044 - 44 - NANTES

(Received in France 13 November 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

La publication récente de travaux sur le mécanisme de formylation de Vilsmeier (4) nous incite à exposer les principaux résultats d'une étude cinétique de la formation du complexe électrophile.

Nous avons montré en 1963 (1) que la formylation des doubles liaisons activées procède par l'intermédiaire $[(CH_3)_2NCHCl]^+OX^-$ avec $X = SOCl, POCl_2$ ou $COCl$. Ce mécanisme est en accord avec les résultats de ARNOLD et HOLY (5) mais infirme les hypothèses de BOSSHARD et ZOLLINGER (6) reprises dans les références (7) et (4).

La mise au point d'une technique opératoire (8) de réalisation des spectres R.M.N. à basse température, en fonction du temps, nous permet désormais d'évaluer par équilibration les paramètres cinétiques et thermodynamiques de formation du complexe. D'autre part les phénomènes de coalescence associés à l'échange DMF - complexe sont accessibles à plus haute température et l'étude des formes de raies conduit aussi aux paramètres d'activation.

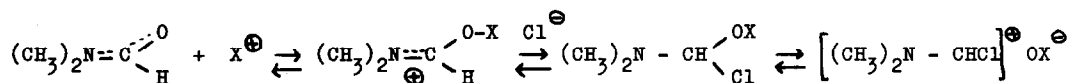
L'évolution en fonction de la température du spectre R.M.N. d'un mélange D.M.F., XCl , solvant ($CHCl_3$, $CHCl_2CHCl_2$, CH_2Cl_2) est compliquée du fait des coalescences supplémentaires associées aux rotations gênées au niveau des liaisons C-N du D.M.F. et du complexe. Les comportements suivants sont observés :

- a - Cas de D.M.F., $POCl_3$ dans $CHCl_3$: De 213°K à 273°K : spectres du D.M.F. et du complexe individualisés; 2 signaux $N(CH_3)_2$ pour chaque espèce. A 273°K coalescence des 2 raies $N(CH_3)_2$ du complexe. A 313°K coalescence des signaux $N(CH_3)_2$ du D.M.F. et du complexe. Ces processus sont parfaitement réversibles.

* Publications antérieures sur ce sujet : références 1 à 3.

b - Cas de D.M.F., COCl_2 ou SOCl_2 , solvant. Les complexes préparés à partir de ces acides de Lewis se comportent de la même façon que pour POCl_3 . Cependant nous avons montré que dans certaines conditions expérimentales il peut y avoir perte de CO_2 ou SO_2 ce qui conduit à un complexe de structure $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHCl}\right]^+\text{Cl}^-$ (1) (3). Si on ajoute du DMF à ce composé la coalescence des signaux du D.M.F. et du complexe se manifeste aux environs de 325°K .

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 quelques résultats des mesures cinétiques d'équilibration relatives à la formation du complexe qui pourrait procéder suivant le schéma :



$R = [A]/[B]$ T°K	0,8	1	1,2
213	0,24	0,23	0,20
233	2,3	1,43	1,35
253	9,4	2,9	1,8 *

TABLEAU 1 - Constantes de vitesse en $\text{mn}^{-1} \cdot 10^{-2}$ relatives à la formation du complexe D.M.F. (B) - POCl_3 (A) en milieu CHCl_3 . R rapport des concentrations initiales de POCl_3 et D.M.F. * $R = 1,6$.

Nous vérifions les comportements suivants : la réaction est d'ordre 1 par rapport à POCl_3 et au D.M.F. L'énergie d'activation des processus est faible : $E_a \approx 8 \text{ kcal.mole}^{-1}$ pour D.M.F. - POCl_3 dans CHCl_3 . Le solvant influence nettement la constante de vitesse ; celle-ci diminue dans l'ordre CH_2Cl_2 , $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, CHCl_3 ; ainsi dans le cas du complexe D.M.F. - POCl_3 ($R = 0,8$, $T = 233^\circ\text{K}$) : $k(\text{CHCl}_3) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$, $k(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2) = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ et $k(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 11 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$; le chloroforme, susceptible de s'associer par liaison hydrogène au D.M.F. ralentit nettement la réaction et la variation de k avec la température est plus importante dans ce solvant ; l'énergie d'activation de l'ordre de 8 kcal.mole^{-1} pour CHCl_3 est voisine de 5 pour CH_2Cl_2 . Dans les mêmes conditions la formation du complexe avec SOCl_2 est plus lente qu'avec POCl_3 ; ainsi $k = 0,19 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ pour D.M.F.- SOCl_2 ($R \approx 1$) à 253°K .

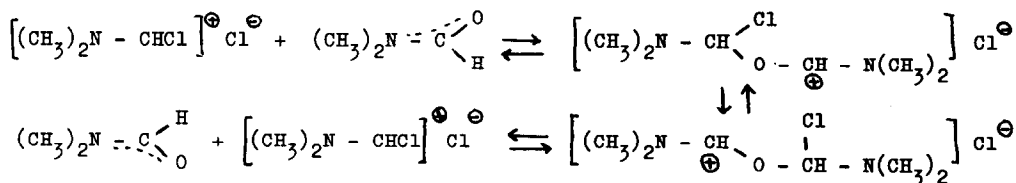
Ces considérations suggèrent que le processus déterminant est l'étape initiale de la réaction.

Les paramètres cinétiques, obtenus par étude des formes de raies au voisinage de la coalescence, ont été déterminés en réalisant artificiellement une égalité des populations entre les deux sites (addition de D.M.F.) mais un calcul des durées de vie dans le cas général est en cours. Les températures de coalescence et les paramètres d'activation ΔG^* et E_a évalués à partir des variations d'une constante de vitesse du premier ordre ($K = 1/\tau$) sont rassemblés dans le tableau 2 pour les trois types de complexes (solvant : CHCl_2 - CHCl_2).

Complexe	Etat	Tc	$\Delta G^*(Tc)$	E_a
DMF-PO Cl_3	A	313	15,3	4,5
DMF-SO Cl_2	A	328	16,2	6,5
	B	317	15,4	7,7
DMF-CO Cl_2	A	340	16,7	6,6
	B	329	16,1	7,1

TABLEAU 2 - Paramètres de l'échange D.M.F. - Complexe dans CHCl_2 - CHCl_2 .
 Tc en °K (± 3), $\Delta G^*(Tc)$ enthalpie libre d'activation en
 K.cal.mol.⁻¹ ($\pm 0,2$), E_a énergie d'activation en Kcal.mol.⁻¹ (± 1)
 A : $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdots \text{CHCl}]^{\oplus} \text{OX}^{\ominus}$ B : $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdots \text{CHCl}]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$

L'existence d'un échange entre le complexe D.M.F. - CO Cl_2 (ou SO Cl_2) après perte de CO₂ (ou SO₂) et le D.M.F. incite à proposer un mécanisme du type



Le complexe de Vilsmeier agirait comme acide de Lewis pour attaquer le D.M.F. et l'échange se produirait par réarrangement du carbocation (tautomérie du chlore).

R E F E R E N C E S

- (1) G.J. MARTIN et M.L. MARTIN, Bull. Soc. Chim., 1637, 1963 -
- (2) H. NORMANT et G.J. MARTIN, Bull. Soc. Chim., 1646, 1963 -
- (3) M.L. FILLEUX-BLANCHARD, M.T. QUEMENEUR et G.J. MARTIN, Chem. Comm., 836, 1968 -
- (4) P. LINDA, G. MARINO et S. SANTINI, Tetrahedron Letters, 4223, 1970 -
- (5) Z. ARNOLD et A. HOLY, Coll. Czech. chem. Comm., 27, 2886, 1962 -
- (6) H.H. BOSSHARD et H. ZOLLINGER, Helv. Chim. Acta, 42, 1659, 1959 -
- (7) M.R. de MAHEAS, Bull. Soc. Chim., 1989, 1962 -
- (8) Les principes et schémas de cette technique seront publiés ultérieurement.