

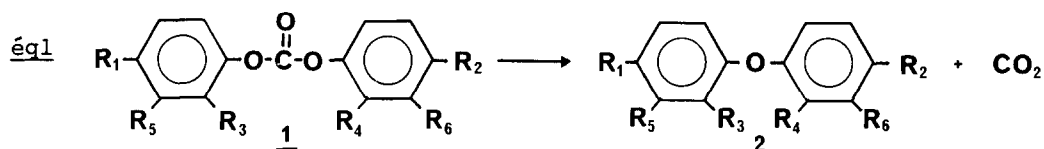
THERMOLYSE DES CARBONATES D'ARYLE INITIEE PAR LES BASES :
 I- MECANISME PAR SNAr DANS LE CAS DES CARBONATES D'ARYLE PORTEURS DE
 GROUPE ELECTRO-ATTRACTEURS IDENTIQUES.

Philippe JOST, Alain FORESTIERE, Bernard SILLION*,
 Institut Francais du Pétrole, CEDI, BP3 69390 VERNASON
 Pierre LE PERCHEC.
 CNRS Lab. Matériaux Organiques, BP24 69390 VERNASON

Summary: The base-initiated thermolysis of diaryl carbonates leads to diaryl ethers. Kinetics evidences ($E_a = 26 \text{ kcal.mole}^{-1}$) are given, showing that reaction proceeds via SNAr mechanism. Phenoxide is recognised as the active species.

La thermolyse basocatalysée des carbonates d'aryle a fait l'objet de peu de travaux. Dans le cas du carbonate de phényle, la formation du phénoxy-2 benzoate de phényle a été signalée parmi d'autres produits [1,2]. Dans le cas des carbonates porteurs de groupes électro-attracteurs (éq 1), H. Witt et coll. ont montré que la réaction est beaucoup plus sélective avec formation des éthers substitués correspondants et élimination de CO_2 [3].

Le mécanisme de cette réaction, intéressante pour obtenir des éthers aromatiques fonctionnalisés en n'utilisant que des phénols, n'a pas été explicité. L'objet de cette note est de décrire les paramètres influant sur son déroulement.



Carbonate	R1=R2	R3=R4	R5=R6	rendement	en ether 2
1a	NO2	H	H	95%	a)
1b	NO2	NO2	H	90%	a)
1c	H	NO2	H	60%	b)
1d	H	H	NO2	0%	
1e	CN	H	H	80%	a)
1f	-SO2-C6H5	H	H	80%	a)
1g	-COOCH3	H	H	20%	b)
1h	H	-COOCH3	H	40%	b)
1i	H	-COOC6H5	H	90%	a)
1j	-COOC6H5	H	H	25%	b)

tableau 1: Les chiffres donnés correspondent à une conversion totale du carbonate, sauf 1d dont la conversion est de 40%.
 a) rendement en produit recristallisé b) les autres produits proviennent de la rupture des substituants

Conditions opératoires: Les thermolyses ont été conduites sur 10^{-2}

mole de carbonate, en masse fondue à 200-270°C. L'avancement de la réaction a été suivi par volumétrie (le dégagement de CO_2 étant mesuré sur une cuve d'acide phosphorique à 20%; l'absorption de CO_2 est tout à fait négligeable dans ces conditions). Les produits ont été purifiés par recristallisation et leur pureté vérifiée par HPLC. Dans les conditions d'analyse (colonne Zorbax Cl8; $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) les composés méta,ortho et para-substitués sont séparés, ce qui permet de s'assurer que les substituants dans l'éther 2 et dans tous les produits du brut réactionnel sont à la même position par rapport au carbonate 1 de départ.

Etudes cinétiques: Les cinétiques ont pu être menées en masse fondue car la faible différence entre les volumes molaires des carbonates et des éthers correspondants (par exemple, à 230°C, respectivement 210 cm^3/mole et 230 cm^3/mole avec un noyau nitro-4 phényle) permet de considérer que le volume réactionnel est constant. Il apparaît que l'ordre partiel de la réaction par rapport au carbonate d'aryle est 1. Nous pouvons donc mesurer une constante de vitesse calculée selon l'équation 2.

éq 2
$$\ln((V_{\text{CO}_2 \text{ max}} - V_{\text{CO}_2})/V_{\text{CO}_2 \text{ max}}) = -K.t$$

Effet de la nature et de la concentration de l'initiateur: En rapportant cette constante K en fonction de la concentration en initiateur, on obtient les courbes de la figure 1.

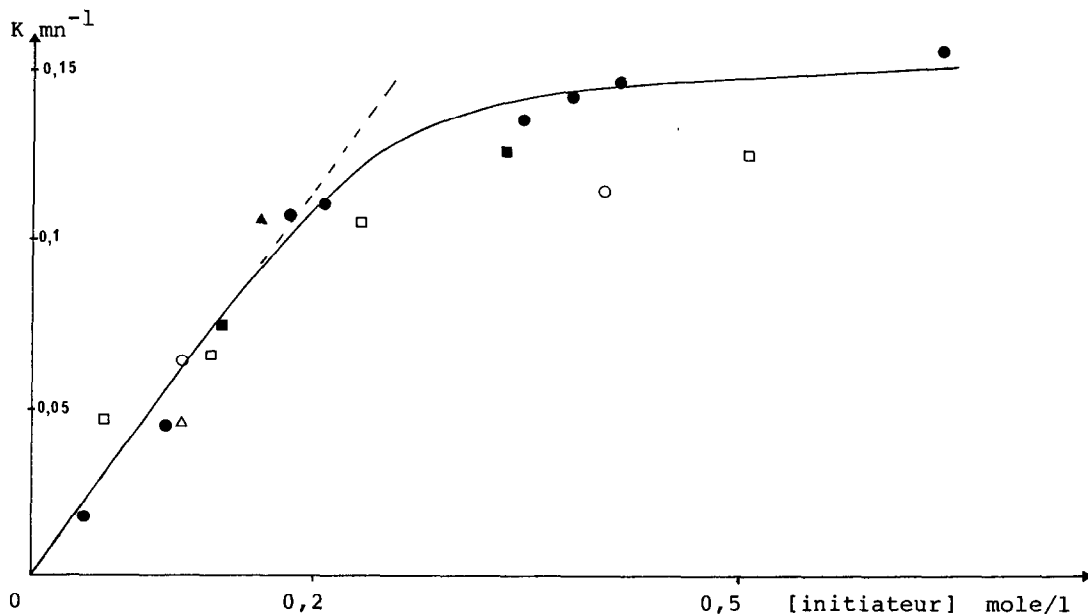


figure 1. Constantes de vitesse de la réaction du carbonate 1a, calculées par l'équation 2, en fonction de la quantité d'initiateur et de sa nature. Les deux points ■ diffèrent par la finesse du broyage de l'initiateur.

● $\text{K OC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, □ K_2CO_3 , ○ KCO_2CH_3 , Δ KF, ▲ KCN.

Il est possible de faire les observations suivantes:

- La partie droite commune correspond à une vitesse d'ordre partiel 1 en fonction de la concentration en espèce basique. La loi cinétique globale, compte tenu de l'équation 2, est donc décrite par l'équation 3.

eq 3 $V_{\text{réaction du carbonate}} = -k \cdot [\text{initiateur}] \cdot [\text{carbonate}]$

- Les cinq initiateurs, bien que très différents, induisent des vitesses égales à concentration molaire égale.

- A partir d'une certaine quantité d'initiateur, la vitesse cesse de varier. Cette vitesse est la même, que l'initiateur soit CH_3COOK , $\text{KOC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ou K_2CO_3 (les deux fonctions basiques comptent).

Nature et position du substituant: L'effet des substituants sur le rendement est observé sur le tableau 1. Dans le cas des esters, la position ortho est plus favorable que la position para. Sous l'angle cinétique, des réactions menées sur différents carbonates à 234°C, catalysées par le carbonate de potassium, montrent l'influence de la nature du substituant (tableau 2).

Carbonate	k (l.mole ⁻¹ .mn ⁻¹)
la	0,6
le	0,16
li	2,3

tableau 2. Constantes de vitesse pour la pyrolyse à 234°C catalysée par K_2CO_3 de divers carbonates d'aryle.

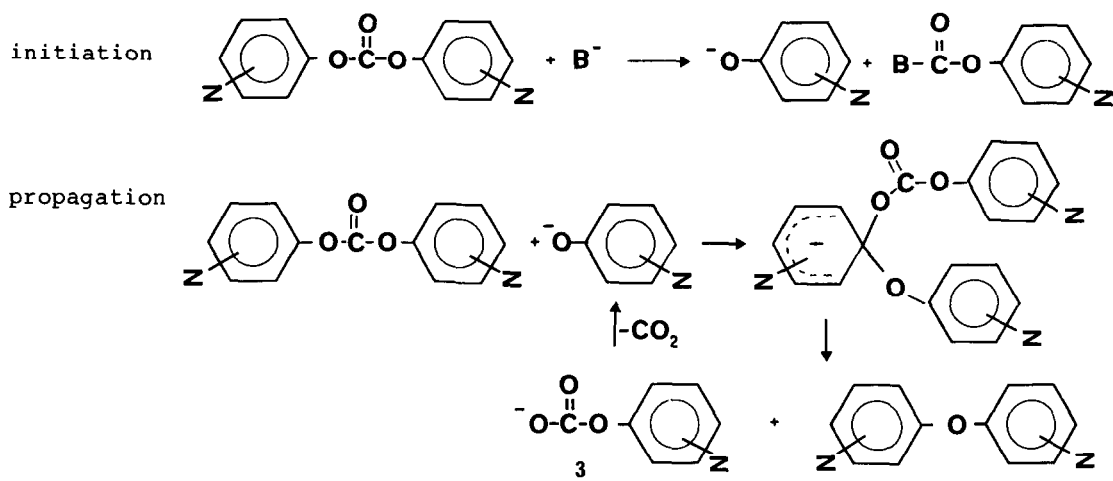
Energie d'activation: Dans le cas du carbonate la, la constante de vitesse a été déterminée à 204°C, 234°C et 264°C avec le nitro-4 phénate de potassium comme initiateur. L'énergie d'activation obtenue est égale à 26 kcal/mole.

Effet de cation: Dans le cas des carbonates la et li la vitesse pour un même type de catalyseur (carbonate alcalin) dépend de la nature du cation. Dans les deux cas, la vitesse est supérieure avec le potassium. Ce fait est par ailleurs connu dans un exemple de SNAr [4]. Les valeurs suivantes ont été déterminées:

carbonate la $V_{\text{K}^+}/V_{\text{Na}^+} = 25$ carbonate li $V_{\text{K}^+}/V_{\text{Na}^+} = 20$.

L'ensemble des résultats rapportés indique un mécanisme de formation d'éthers de type SNAr. L'absence d'isomérisation dans les éthers formés permet d'éliminer un mécanisme aryne. L'énergie d'activation de 26 kcal/mole, mesurée pour le carbonate la, est en excellent accord avec la valeur de 27 kcal/mole connue pour la réaction du nitro-4 phénate de sodium sur le chloro-4 nitrobenzène. Cette dernière réaction est reconnue comme le modèle type d'une réaction SNAr [5]. La non réactivité du carbonate ld confirme

cette hypothèse. L'effet favorable de la position ortho, comparée à la position para (comme le montre la comparaison des rendements pour les carbonates 1a/1c, 1g/1h, 1i/1j), montre un effet d'assistance au départ du carbonate. Un tel effet a déjà été indiqué par ailleurs[6]. L'absence d'effet de la nature de la base sur la vitesse de la réaction, observé sur la figure 1, indique une étape d'initiation qui conduit dans tous les cas au même agent de propagation: le phénate. La vitesse est donc limitée par la concentration en phénate dans le milieu, qui dépend de sa solubilité. Le mécanisme suivant, passant par un carbonate mixte d'aryle et de métal alcalin 3 (ces carbonates sont très instables [7] et génèrent du CO₂ et un phénate responsable ici de la propagation de la chaîne) est compatible avec tous les éléments exposés ci-dessus.



La réaction des carbonates 1 décrite ici se rapproche formellement de la réaction de fluoration des aromatiques par pyrolyse des fluoroformates d'aryle [8]. Cependant, pour les deux réactions, le mécanisme serait différent (S_NAr contre S_Ni [8]).

Cette étude met en évidence le rôle de nucléofuge que peut jouer un groupement carbonate qui agit comme activateur de la fonction phénol.

REFERENCES

- 1 R. FOSSE C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1903, p 1074
- 2 P.W. BACHMAN Brevet Americain 2 319 197
- 3 H. WITT, H. HOLTSCHMIDT, E. MULLER Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1970, p 67
H. WITT, H. HOLTSCHMIDT, E. MULLER Brevet Allemand 1 290 148
- 4 W.T. REICHLE J. Org. Chem. 1972, 37, p 4254
- 5 J. MILLER J. Chem. Soc. 1952, p 3550-3556
- 6 F. PIETRA, F. DEL CIMA Tetrahedron Lett. 1967, p 4573
- 7 I. HIRAO, T. KITO Bull. Chem. Soc. Japan 1973, 46, p 3470
- 8 K.O. CHRISTE, A.E. PAVLATH J. Chem. Soc. 1965, 30, p 3170; 4104

(Received in France 30 June 1982)