

UNE ETUDE PERTURBATIONNELLE DU ROLE DES CATALYSEURS DANS LES REACTIONS DE DIELS-ALDER

NGUYEN TRONG ANH* et J. SEYDEN-PENNE

Laboratoire de Stéréochimie, Bâtiment 420, Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France, et Groupe de Laboratoires du C.N.R.S., 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

(Received in France 3 April 1973; Received in the UK for publication 24 May 1973)

Abstract—Catalyzed Diels-Alder reactions are examined by a simple perturbational treatment. Two hypotheses are made in the calculations: (1) the mechanisms of catalyzed and non-catalyzed Diels-Alder reactions are essentially the same, i.e., both are concerted, but not necessarily synchronous, frontier-controlled reactions; (2) the principal function of a Lewis acid in the reaction mixture is the complexation of a carbonyl or a nitrile groups by the catalyst. The agreement between theoretical predictions and experimental results is excellent.

En 1960, Yates et Eaton¹ ont signalé que le chlorure d'aluminium accélère considérablement la vitesse des réactions de Diels-Alder. Cette remarque a suscité de nouvelles recherches qui ont montré que les acides de Lewis, non seulement accélèrent les réactions de Diels-Alder,¹⁻⁹ mais modifient également les régiosélectivités endo-exo,^{7,10-14} tête-à-tête/tête-à-queue^{5,8,9,11,15,16} syn-anti⁷ et augmentent le rendement optique des synthèses asymétriques.^{12,14,17,18}

Nous nous proposons de montrer qu'un calcul de perturbations permet de rendre compte de tous ces résultats qui ne semblent pas avoir reçu jusqu'ici d'interprétation théorique.

Hypothèses faites et résultats des calculs

Examinons tout d'abord les données expérimentales concernant d'une part le mécanisme probable des Diels-Alder catalysés, d'autre part, le rôle joué par l'acide de Lewis dans le milieu réactionnel.

Mécanisme probable des réactions catalysées. Il est remarquable de noter qu'à une exception près¹⁹ sur laquelle nous reviendrons, chaque fois que la réaction catalysée a été étudiée en détail, elle présente une grande similitude avec la réaction non catalysée.

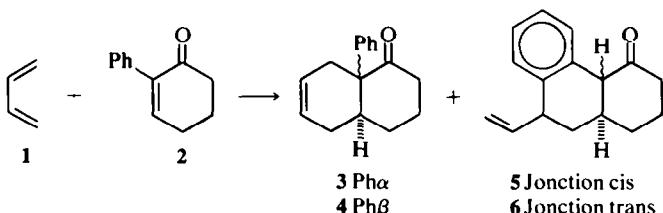
Coussement *et al.*⁵ ont étudié la condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylonitrile, dans ce dernier comme solvant, et en présence de chlorure d'aluminium. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'isoprène et les résultats sont également cohérents avec un ordre 1 par rapport à l'acrylonitrile. L'étude cinétique de la réaction (butadiène + acrylate de méthyle) par Inukai et Kojima⁶ a montré que la réaction catalysée par AlCl_3 a un facteur préexponentiel ($\log A = 4,8 \pm 1,4$) du même ordre de grandeur que celui de la réaction non catalysée

($\log A = 5,4 \pm 0,6$). Cette valeur très faible implique pour la réaction catalysée un état de transition assez rigide, analogue à celui de la réaction non catalysée. Les mêmes auteurs⁹ ont pu obtenir une corrélation de type Hammett pour les effets de substituants dans les réactions catalysées et non catalysées et en ont conclu que l'état de transition ressemble dans les deux cas à un benzène.

Les caractéristiques stéréochimiques sont aussi très proches. Ainsi, la réaction catalysée se fait supra-supra, comme l'ont montré Sauer²⁰ et Inukai.¹⁰ Souvent la catalyse exalte les sélectivités endo-exo,¹⁰⁻¹⁴ syn-anti,⁷ tête-à-tête/tête-à-queue^{8,9,11,15,16} sans renverser l'orientation: le produit majoritaire est généralement le même avec ou sans catalyseur. Les différences de sélectivité paraissent être des modifications de degré, non de nature.

Nous admettrons donc, comme la plupart des auteurs,^{7,9,21} que le mécanisme de la réaction de Diels-Alder n'est pas changé par la présence d'un catalyseur. D'une façon plus précise, cela veut dire que les interactions orbitalaires l'emportent sur les interactions stériques et électrostatiques: la réaction catalysée reste "sous contrôle frontalière".^{22,23} Dans nos calculs, nous pourrons alors ne tenir compte, en première approximation, que des interactions orbitalaires.

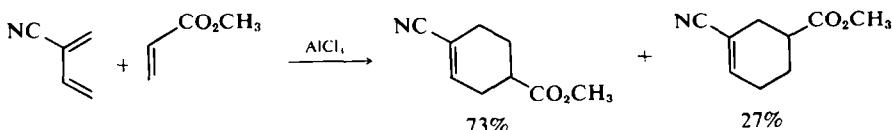
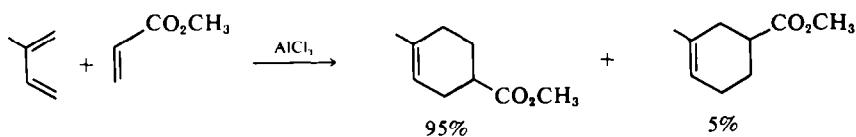
Signalons cependant que Thompson et Melillo¹⁹ ont proposé un mécanisme ionique pour la condensation du butadiène 1 avec la phényl-2-cyclohexenone 2, réaction qui fournit les quatre adduits 3, 4, 5 et 6. S'il est certain que pour ce cas précis un mécanisme ionique est le plus probable—and les auteurs l'ont montré de façon convaincante—étendre cette conclusion à toutes les réactions de Diels-Alder catalysées semble par contre beaucoup moins justifié. En effet: (a) comme



la condensation diénique proprement dite de 1 avec 2 n'a pu être réalisée,¹⁹ il paraît délicat de considérer la réaction (1+2+AlCl₃) comme typique d'un "Diels-Alder catalysé"; (b) cette réaction n'est pas stéréospécifique par rapport au diène et au diénophile. Dans tous les autres cas de Diels-Alder catalysés, quand la stéréochimie est connue, elle est supra-supra;^{1,10,20} (c) cette réaction fournit un pourcentage non négligeable de 5 et 6. Cependant, Inukai et Kasai⁴ étudiant les additions catalysées de dérivés acryliques sur des butadiènes, dans le benzène comme solvant, n'ont pas trouvé de produit résultant d'une réaction de Friedel-Crafts parasite due à l'intervention du dérivé acrylique. Aucun produit de ce type n'a été non plus signalé par Walborsky *et al.*¹⁸ qui ont aussi utilisé des solvants benzéniques; (d) dans le cas des autres réactions catalysées, un mécanisme ionique est difficilement compatible avec les résultats expérimentaux. Par exemple, Walborsky¹⁸ a trouvé que les rendements, toutes choses égales par ailleurs, sont meilleurs avec le benzène qu'avec le chlorure de méthylène comme solvant; (e) un mécanisme ionique ne peut non plus expliquer les phénomènes d'orientation. Par exemple, dans les cycloadditions catalysées de l'acrylate de méthyle avec des butadiènes substitués en C-2 par des groupes donneurs ou attracteurs, le produit majoritaire est toujours disubstitué 1,4.⁹

Rôle du catalyseur. Notons tout d'abord que les acides de Lewis ne catalysent pas les réactions des systèmes non polaires.²¹ Dans tous les cas où l'action catalytique a été bien établie, au moins un des réactifs est substitué par un groupe carbonyle (aldéhyde, cétone, ester) ou un groupe nitrile. La conséquence principale de l'introduction d'un acide de Lewis dans le milieu réactionnel est la complexation de l'oxygène du carbonyle ou de l'azote du nitrile par le catalyseur. On possède de nombreuses preuves expérimentales de cette complexation. Sauer¹³ a montré que la bande à 1720 cm⁻¹ de l'acrylate de méthyle est déplacée à 1640–1560 cm⁻¹ en présence de AlCl₃, Et₂O, TiCl₄ et SnCl₄. Une autre indication en est la dissolution, en présence d'acrylate de méthyle, de AlCl₃, normalement insoluble dans le benzène.⁶ Ce complexe a d'ailleurs pu être isolé.⁷ C'est lui le vrai réactif:⁶ la réaction non catalysée n'apportant qu'une contribution négligeable à la vitesse totale.⁹

La complexation du catalyseur avec une double liaison carbonée est possible mais beaucoup moins forte. Ainsi, l'énergie de liaison dans les complexes de AlBr₃ est de 33 kcal/mole pour l'acétate d'éthyle²⁴ mais seulement de 17,5 kcal/mole pour le cis-pentène-2 et 14,6 kcal/mole pour le benzène.²⁵ Sauer²⁰ a d'ailleurs trouvé que l'addition de maléate de méthyle décompose le complexe formé par le diméthyl-9,10-anthracène avec AlCl₃, Et₂O: le spec-



Pour toutes ces raisons, il paraît probable que le mécanisme ionique de Thompson et Melillo est l'exception et non la règle.

*La seule exception, à notre connaissance, est la condensation du diméthyl-9,10-anthracène avec le fumurate ou le maléate de méthyle, dans laquelle Sauer²⁰ a utilisé jusqu'à 2,5 équivalents de catalyseur.

tre du diméthyl-9,10-anthracène réapparaît.

Comme un équivalent au plus de catalyseur* est utilisé expérimentalement, il paraît raisonnable de supposer que pratiquement tout le catalyseur est capté par le groupe carbonyle. C'est ce que nous ferons par la suite.

Les groupes nitriles donnent également des composés d'addition avec les acides de Lewis.

Contrairement au cas des carbonyles, les vibrations IR sont déplacées vers les plus grandes fréquences.²⁶

Calculs et résultats

Dans la méthode Hückel, la représentation la plus simple de la complexation du groupe nitrile consiste à augmenter α_N et β_{CN} . En effet, l'azote complexé, ayant une charge positive, a une plus forte électronegativité apparente, ce qui se traduit par un accroissement de son intégrale coulombienne. L'augmentation de β_{CN} permet de rendre compte du déplacement vers les plus grandes fréquences en IR. Par analogie, nous représenterons la complexation d'un carbonyle par une augmentation de α_O et une diminution de β_{CO} .

Le problème est maintenant de choisir les valeurs de ces accroissements. Nous avons calculé les O.M. de $CH_2=CH-CH=X$ en faisant d'abord varier α_x , puis β_{cx} , puis simultanément les deux paramètres. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1. On peut noter qu'un accroissement de α_x produit essentiellement les mêmes effets qu'une diminution de β_{cx} : abaissement des niveaux d'énergie, diminution de l'indice de liaison p_{cx} , augmentation des charges nettes, accroissement des coefficients de C-1 et C-3 dans la BV. Pour le carbonyle complexé, les effets des deux perturbations sont donc cumulatifs. Comme notre étude est seulement qualitative, les valeurs exactes données dans le calcul à α_0 et β_{CO} n'ont pas d'importance.

Le cas du nitrile est plus délicat, les variations de α_N et de β_{CN} produisant des résultats opposés. Une discussion détaillée de l'effet du catalyseur ne sera possible que si l'on connaît les valeurs exactes des paramètres à utiliser. Comme ce n'est pas le cas, la seule chose qu'on puisse dire, c'est que l'influence d'un catalyseur est plus faible sur un nitrile (les effets de α_N et β_{CN} se neutralisant partiellement) que sur un carbonyle; nous réserve, bien entendu, que le modèle utilisé dans cette étude soit adéquat. Rappelons que notre modèle repose sur les trois hypothèses suivantes: (1) la réaction catalysée reste sous contrôle frontalier; (2) l'action catalytique est due essentiellement à la complexation de l'acide de Lewis avec le substituant attracteur (carbonyle ou nitrile); (3) cette complexation peut être représentée par des variations de α_x et de β_{cx} .

DISCUSSION

Influence des catalyseurs sur la vitesse de réaction. Nous avons précédemment montré²⁷ que dans une réaction bimoléculaire sous contrôle frontalier, si on rapproche les orbitales frontières des deux réactifs, la vitesse de réaction augmente. L'accélération peut aussi être obtenue en faisant subir une simple translation aux niveaux d'énergie des O.M. d'un des réactifs. C'est justement le cas des Diels-Alder catalysés. Considérons par exemple la réaction (butadiène + acrylate de méthyle). L'addition du catalyseur abaisse les O.F. (orbitales frontières) du diénophile (cf Tableau 1, cas A et F):

Tableau 1. Orbitales frontières et charges nettes de $C_1=C_2-C_3=X$

| | | Energie en β | Coefficients | | | X | Indice de liaison p_{cx} |
|---|--------------------------------|-----------------------|--------------|-------|-------|-------|-------------------------------|
| | | | C-1 | C-2 | C-3 | | |
| A | $\alpha_x = \alpha + 1,5\beta$ | BV | -0,22 | 0,67 | -0,15 | -0,64 | 0,33 |
| | $\beta_{cx} = 0,88\beta$ | HO | 1,18 | 0,56 | 0,65 | 0,19 | -0,48 |
| | charges | | 0,33 | -0,04 | 0,45 | | -0,73 |
| B | $\alpha_x = \alpha + 2\beta$ | BV | -0,17 | 0,69 | -0,12 | -0,66 | 0,27 |
| | $\beta_{cx} = 0,88\beta$ | HO | 1,24 | 0,54 | 0,69 | 0,30 | -0,35 |
| | charges | | 0,37 | -0,03 | 0,48 | | -0,82 |
| C | $\alpha_x = \alpha + 2,5\beta$ | BV | -0,14 | 0,69 | -0,10 | -0,69 | 0,22 |
| | $\beta_{cx} = 0,88\beta$ | HO | 1,29 | 0,55 | 0,70 | 0,36 | -0,27 |
| | charges | | 0,40 | -0,03 | 0,50 | | -0,87 |
| D | $\alpha_x = \alpha + 1,5\beta$ | BV | -0,08 | 0,69 | -0,05 | -0,69 | 0,22 |
| | $\beta_{cx} = 0,5\beta$ | HO | 1,25 | 0,49 | 0,62 | 0,27 | -0,55 |
| | charges | | 0,43 | -0,02 | 0,48 | | -0,89 |
| E | $\alpha_x = \alpha + 1,5\beta$ | BV | -0,03 | 0,70 | -0,02 | -0,70 | 0,14 |
| | $\beta_{cx} = 0,3\beta$ | HO | 1,31 | 0,46 | 0,61 | 0,34 | -0,55 |
| | charges | | 0,47 | -0,01 | -0,49 | | -0,96 |
| F | $\alpha_x = \alpha + 2\beta$ | BV | -0,06 | 0,70 | -0,04 | -0,69 | 0,17 |
| | $\beta_{cx} = 0,5\beta$ | HO | 1,33 | 0,52 | 0,69 | 0,40 | -0,30 |
| | charges | | 0,45 | -0,01 | 0,50 | | -0,93 |

BV = plus basse O.M. vacante (LUMO).

HO = plus haute O.M. occupée (HOMO).

il en résulte un rapprochement de deux des O.F. et un éloignement des deux autres (Fig 1). L'énergie d'interaction de deux orbitales variant comme l'inverse de la différence des énergies, l'effet favorable du rapprochement de E_k et E_k' l'emporte sur l'effet défavorable de l'éloignement de E_i et E_i' .^{27b}

On peut en déduire les corollaires suivants, qui sont en excellent accord avec l'expérience: (1) l'accélération, étant due au rapprochement de la BV de l'acrylate (complexé) avec la HO du diène, doit croître quand on relève cette dernière et diminuer quand on l'abaisse. Les résultats suivants illustrent cet effet: condensations avec l'acrylate de méthyle (20° , AlCl_3),⁹ vitesses relatives, phényl 2-butadiène 94,5; diméthyl 2,3-butadiène, 36,2; méthyl 2-butadiène, 12,1; butadiène, 1; trifluorométhyl 2-butadiène, 0,32. En effet, on relève la HO en augmentant la conjugaison ou en mettant des substituants donneurs. Réciproquement, un substituant attracteur abaisse la HO et diminue la vitesse. D'une façon générale, si on complexe le diénophile, l'action catalytique est plus nette avec un diène riche qu'avec un diène pauvre en électrons. Par exemple, la cycloaddition entre l'anhydride maléique et le pentachlorocyclopentadiène, diène pauvre, est à peine accélérée par AlCl_3 : le rendement, sans catalyseur, est de 73% au bout de 3 hr à 105° ; en présence de catalyseur, il passe à 80% au bout de 2,5 hr à 100° .⁷ Par contre, avec l'anthracène, diène riche et conjugué, le résultat est spectaculaire: en présence d'un équivalent de AlCl_3 , la réaction avec l'anhydride maléique est complète au bout de 1,5 minutes. Sans catalyseur, il faudrait 4800 h pour obtenir un rendement de 95%.¹

(2) Notre théorie²⁷ fait jouer au diène et au diénophile des rôles symétriques. On peut donc parfaitement catalyser en complexant le diène sans toucher au diénophile. C'est le cas de la réaction (tétracyclone + éthylène).³

(3) Un réactif possédant deux groupes carbonyles (quinone, fumarate de méthyle, etc) peut théoriquement se coordonner avec deux équivalents de catalyseur. D'après nos calculs, la fixation du deuxième équivalent ne devrait pas être beaucoup plus difficile. En effet, la complexation du

premier carbonyle ne diminue pratiquement pas la charge de l'oxygène libre (Fig 2). Toutefois, pour des composés cis-disubstitués tels que la quinone, le maléate de méthyle, etc, l'arrivée de la deuxième molécule de catalyseur peut être gênée, stériquement et électrostatiquement, par la molécule de catalyseur déjà en place.

Quand la deuxième complexation est possible, nos calculs montrent que l'abaissement de la BV devient encore plus accentué: l'utilisation de deux équivalents de catalyseur peut donc avoir un effet positif. C'est ce qui a été quelquefois observé. Ainsi la réaction (anthracène + fumarate de méthyle + AlCl_3) est complète en moins de 2 h quand on utilise un équivalent de catalyseur et en moins de 5 min quand la quantité est doublée.¹ De même, la réaction (diméthyl-9,10-anthracène + fumarate de méthyle) est nettement accélérée quand on utilise 2,5 équivalents de AlCl_3 au lieu d'un seul équivalent.²⁰ Notons cependant qu'un excès de catalyseur n'a pas d'effet sur la vitesse si le diénophile est le maléate de méthyle.²⁰

(4) Comme il a été signalé plus haut, l'effet catalytique doit être plus faible sur un nitrile que sur un carbonyle. Expérimentalement, l'addition de AlCl_3 fait passer l'énergie d'activation de la réaction (butadiène + acrylate de méthyle) de $18,0 \pm 1,0$ kcal/mole à $10,4 \pm 1,9$ kcal/mole.⁹ L'abaissement n'est plus que de 2 kcal/mole pour la réaction (isoprène + acrylonitrile).^{5,29} Puisque le facteur préexponentiel reste du même ordre de grandeur,⁶ cela veut dire que la vitesse a été multipliée par $\sim 10^3$ dans la première réaction et par ~ 20 dans la deuxième réaction.

Influence des catalyseurs sur l'orientation endo-exo. D'après Woodward et Hoffmann,³⁰ l'orientation endo-exo est commandée par des interactions orbitalaires. Dans la réaction (cyclopentadiène + acrylate de méthyle) par exemple, l'interaction dominante des deux orbitales frontières les plus rapprochées (BV de l'acrylate et HO du diène) est favorable au composé endo:

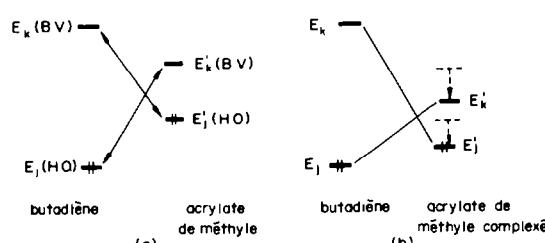
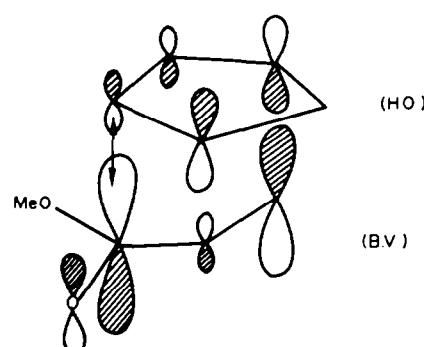
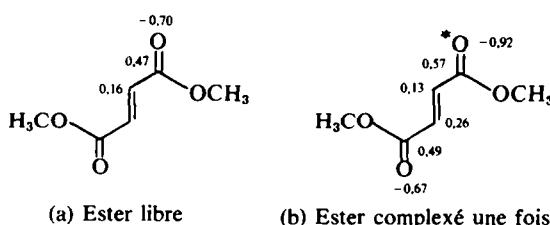


Fig 1. Effet du catalyseur sur les interactions d'orbitales frontières. (a) Réaction non catalysée. (b) Réaction catalysée.



La catalyse accentue cette interaction favorable. D'une part, elle abaisse la BV de l'acrylate, ce qui a pour effet de rapprocher encore plus les deux orbitales. D'autre part, elle augmente le coefficient de



(a) Ester libre

(b) Ester complexé une fois

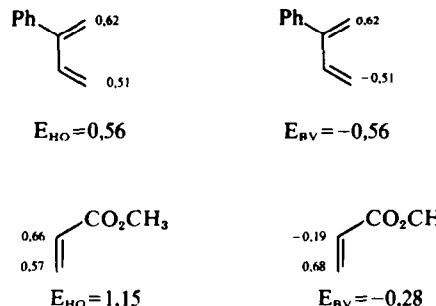
Fig 2. Charges nettes dans le fumarate de méthyle. Calculs Hückel avec les paramètres de Herndon.²⁸ L'astérisque indique le carbone complexé pour lequel on a pris $\alpha_O = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{CO} = 0,5\beta$.

C-3 (Tableau 1), ce qui permet un meilleur recouvrement. On doit donc s'attendre à une plus grande endo-sélectivité. C'est bien ce qui a été observé.^{7,10-14} La seule exception connue correspond, comme on pourrait s'y attendre, à une réaction où l'acrylonitrile a été utilisé comme diénophile.⁷

Influence des catalyseurs sur l'orientation syn-anti. Puisqu'il existe une corrélation entre le niveau d'énergie de la BV du diénophile et le pourcentage de dérivé anti,³¹ la catalyse, qui abaisse la BV, doit augmenter la sélectivité en anti. C'est effectivement le cas. Par exemple, la cycloaddition (acrylate de méthyl + pentachlorocyclopentadiène) donne 69,1% et 53,2% d'anti respectivement avec et sans catalyseur.⁷

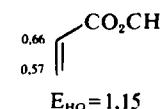
Influence des catalyseurs sur l'orientation tête-à-tête ou tête-à-queue. Une cycloaddition entre deux réactifs substitués de façon dissymétrique peut *a priori* donner deux adduits, résultant respectivement de l'addition tête-à-tête et de l'addition tête-à-queue. Or une telle réaction doit vraisemblablement passer par un chemin réactionnel dissymétrique. Si on peut alors déterminer, sur les quatre liaisons σ possibles, quelle est celle ayant la plus grande probabilité de se former en premier, on détermine par la même occasion la structure du produit majoritaire. Nous avons montré³² que cette détermination s'obtient très simplement par la comparaison des interactions frontalières. Considérons par exemple, la réaction de l'acrylate de méthyle avec le phényl-2-butadiène. Les orbitales frontières sont représentées dans la Fig. 3. L'interaction frontalière entre les atomes C-1 et C-1' vaut:

$$E(1-1') = -\frac{(0,62 \times 0,68)^2}{0,56 + 0,28} - \frac{(0,62 \times 0,57)^2}{1,15 + 0,56} = -0,28 \frac{\gamma}{\beta}$$



$$E_{HO} = 0,56$$

$$E_{BV} = -0,56$$



$$E_{HO} = 1,15$$

$$E_{BV} = -0,28$$

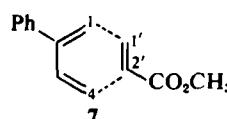


Fig 3. Orbitalles frontières du phénylbutadiène et de l'acrylate de méthyle.

(γ étant l'intégrale de résonance entre une orbitale p du diène et une orbitale p du diénophile). De la même façon: $E(4-2') = -0,08$; $E(1-2') = -0,11$; $E(4-1') = -0,19$.

La facilité de liaison croît donc dans l'ordre: 4-2' < 1-2' < 4-1' < 1-1'. Par conséquent, le produit majoritaire sera 7. Ces énergies d'interaction frontalière, étant des valeurs approchées, ne permettent pas de calculer les pourcentages respectifs de 7 et de 8. Pour déterminer la variation de la sélectivité avec la catalyse, il est donc nécessaire d'appliquer la méthode des perturbations et de comparer les accroissements respectifs de $E(1-1')$ et $E(4-1')$. On trouve: $\Delta E(1-1') = -0,02$, et $\Delta E(4-1') = -0,01$.

La catalyse accélère donc la formation de 7 plus que celle de 8: la sélectivité doit augmenter. Effectivement, le rapport 7/8 passe de 80/20 à 97/3 par catalyse.⁹ Notons que nos calculs s'opposent à la suggestion de Lutz et Bailey¹⁵ d'après laquelle la catalyse défavorise, pour des raisons stériques, la formation de 8. Par contre, ils sont en bon accord avec l'étude cinétique de Kojima et Inukai.¹⁶

Un calcul analogue montre que la sélectivité doit croître par catalyse dans les réactions de l'acrylate de méthyle avec l'isoprène et le chloro-2-butadiène; décroître par catalyse dans les réactions de l'acrylate de méthyle avec le trifluorométhyl-2-butadiène et le cyano-2-butadiène.* Ces résultats concordent avec l'expérience.⁹

Influence des catalyseurs sur l'induction asymétrique. Trois facteurs sont habituellement employés pour expliquer les mécanismes réactionnels: le contrôle stérique, le contrôle frontalier et le contrôle de charge. Ce dernier, tel qu'il est défini par Hudson et Klopman,^{22,23} ne peut intervenir dans l'induction asymétrique puisque les champs coulombiens sont isotropes. Par contre, les

*Trois calculs différents ont été faits pour la réaction (acrylate de méthyle + cyano-2-butadiène). Dans les deux premiers, on suppose que l'acrylate est seul complexé et on prend pour le groupe CN soit les paramètres de Herndon,²⁸ soit ceux de Streitwieser.³³ Dans le troisième calcul, le catalyseur est supposé complexer à la fois le diénophile et le diène (paramètres utilisés: $\alpha_N = \alpha + \beta$, $\beta_{CN} = 1,2\beta$). Les résultats des trois calculs sont concordants.

orbitales étant directionnelles, le contrôle frontalier peut jouer un rôle.

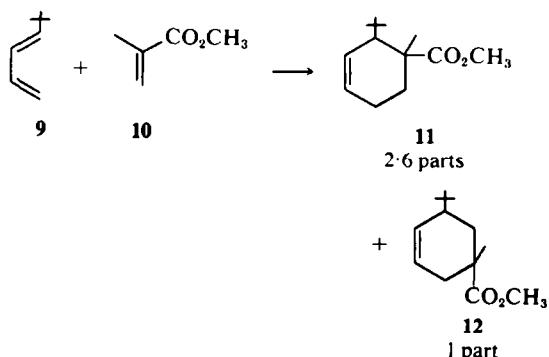
Nous postulons donc, comme nous l'avons suggéré précédemment,³³ que l'induction asymétrique est gouvernée à la fois par les facteurs stériques et orbitalaires. D'après les résultats du Tableau 1, il paraît raisonnable d'admettre que l'asymétrie du nuage π est accentuée par la complexation. Dans ces conditions, la catalyse, qui augmente les interactions orbitalaires dans les Diels-Alder, doit améliorer les rendements optiques. Expérimentalement, c'est bien le cas.^{12, 14, 17, 18}

On aurait pu invoquer l'effet de température ou l'effet stérique pour expliquer l'influence des catalyseurs sur la synthèse diénique asymétrique. Cependant, ces interprétations ne semblent pas complètement satisfaisantes. Considérons l'effet de la température. Duval *et al.*³⁴ notent que si les vitesses de formation des antipodes obéissent à la relation d'Arrhenius, on peut écrire: $n_D/n_G = A \exp(\Delta E/RT)$, avec n_D = nombre de moles de l'isomère dextrogyre, n_G = nombre de moles de l'isomère lévogyre, ΔE = différence des énergies d'activation de formation des deux antipodes.

La sélectivité varie donc en sens inverse de la température. Ces auteurs suggèrent que "l'accroissement du rendement optique (est) consécutif à l'abaissement de température permis par l'addition d'un catalyseur". Plusieurs résultats expérimentaux contredisent cette interprétation. Ainsi, en l'absence de catalyseur, le rendement optique de la réaction (butadiène + fumarate de (-) menthylique) croît faiblement avec la température.¹⁸ A 15°, en présence de 0,2 équivalent de AlCl₃, on obtient un rendement optique de 7% pour un rendement chimique de 25%. En augmentant la température (22°) et la quantité de catalyseur (0,5 équivalent) on fait monter le rendement optique à 17% pour un rendement chimique de 20%.¹⁸ On aurait dû observer une diminution du rendement optique, si vraiment le catalyseur n'intervenait dans l'induction asymétrique qu'indirectement, en permettant un abaissement de la température de réaction.

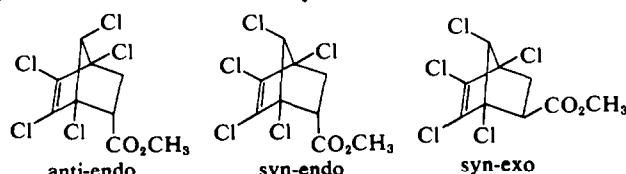
Un autre contre-exemple est donné par le travail de Sauer et Kredel.¹⁷ A 0°, l'adduit endo de la réaction (cyclopentadiène + acrylate de (-) menthylique) est obtenu avec un rendement optique de 9,1%. A la même température, l'addition de BF₃ fait monter le rendement optique à 74% (pour un rendement chimique à peine supérieur).

Examinons maintenant l'argument stérique. Dans le présent article, toute l'argumentation repose sur l'hypothèse suivant laquelle le mécanisme des Diels-Alder reste inchangé par catalyse. L'excellent accord entre nos déductions et les résultats expérimentaux permet de penser que cette hypothèse est justifiée. Or, il est bien connu que dans les Diels-Alder "normaux", non catalysés, les facteurs stériques n'interviennent pas, ou fort peu. Ainsi, dans la réaction 9 + 10, le produit majoritaire 11 est aussi le produit le plus encombré:²¹



Si le mécanisme ne change pas par catalyse, les facteurs stériques continuent à ne jouer qu'un faible rôle et on ne peut leur attribuer l'accroissement du rendement optique.

Illustrons cet argument par un exemple. Considérons les réactions de Diels-Alder où le diénophile est un acrylate. Quand cet ester est achiral, mettons l'acrylate de méthyle, tous les résultats expérimentaux (effet cinétique, effets d'orientation) peuvent s'expliquer, comme nous l'avons vu, par des interactions orbitalaires. L'interprétation stérique conduit par contre à une contradiction. On peut penser par exemple qu'un acrylate complexé, étant plus gros, aurait une interaction stérique plus forte avec le méthylène du cyclopentadiène, ce qui défavoriserait le dérivé exo dans la réaction (cyclopentadiène + acrylate de méthyle).^{12, 13} Comme un chlore est plus gros qu'un hydrogène, le même raisonnement suggère que dans la réaction (acrylate de méthyle + pentachlorocyclopentadiène), la catalyse défavorise à la fois les isomères exo et anti. Or Williamson et Li Hsu⁷ ont trouvé que l'addition de AlCl₃ défavorise l'exo et favorise l'anti:



| | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Réaction non catalysée | 53,2% | 36,6% | 10,2% |
| Réaction catalysée | 69,1% | 28,5% | 2,4% |

Dans ces conditions, attribuer exclusivement aux facteurs stériques l'accroissement de rendement optique lorsque l'acrylate est chiral, reviendrait à admettre que le mécanisme de réaction change quand on remplace l'acrylate de méthyle par l'acrylate de (-) menthylique! C'est d'autant plus incompréhensible que dans les Diels-Alder catalysés, l'orientation endo-exo et l'induction asymétrique sont des phénomènes du même ordre de grandeur et qui résultent de la même approche des réactifs.

Enfin, signalons pour terminer que Farmer et Hamer,¹⁴ en essayant de prédire les configurations à l'aide de considérations stériques, ont abouti à des conclusions contraires à l'expérience.

CONCLUSION

En nous basant sur la discussion précédente, nous suggérons donc les trois propositions suivantes: (1) Les réactions de Diels-Alder, catalysées ou non, ont le même mécanisme, sauf très rares exceptions; (2) L'action catalytique est due essentiellement à la complexation de l'acide de Lewis avec le substituant attracteur (carbonyle ou nitrile); (3) Les facteurs orbitalaires jouent un rôle important dans les synthèses diéniques asymétriques.

Remerciements—Nous remercions vivement Mlle O. Eisenstein pour son aide et M. le Professeur M. Fétizon pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. Yates et P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4436 (1960)
- ²G. I. Fray et R. Robinson, *Ibid.* **83**, 249 (1961)
- ³C. F. H. Allen, R. W. Ryan, Jr. et J. A. van Allan, *J. Org. Chem.* **27**, 778 (1962)
- ⁴T. Inukai et M. Kasai, *Ibid.* **30**, 3567 (1965)
- ⁵J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France* 2065 (1966)
- ⁶T. Inukai et T. Kojima, *J. Org. Chem.* **42**, 872 (1967)
- ⁷K. L. Williamson et Y. F. Li Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7385 (1970)
- ⁸T. Kojima et T. Inukai, *J. Org. Chem.* **35**, 1342 (1970)
- ⁹T. Kojima et T. Inukai, *Ibid.* **36**, 924 (1971)
- ¹⁰T. Kojima et T. Inukai, *Ibid.* **31**, 2032 (1966)
- ¹¹T. Kojima et T. Inukai, *Ibid.* **32**, 869 (1967)
- ¹²T. Sauer et J. Kredel, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **4**, 989 (1965)
- ¹³J. Sauer et J. Kredel, *Tetrahedron Letters* 731 (1966)
- ¹⁴R. F. Farmer et J. Hamer, *J. Org. Chem.* **31**, 2418 (1966)
- ¹⁵E. F. Lutz et G. M. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3899 (1964)
- ¹⁶T. Inukai et T. Kojima, *J. Org. Chem.* **31**, 1121 (1966)
- ¹⁷J. Sauer et J. Kredel, *Tetrahedron Letters* 6359 (1966)
- ¹⁸H. M. Walborsky, L. Barash et T. C. Davis, *Tetrahedron* **19**, 2333 (1963)
- ¹⁹H. W. Thompson et D. G. Melillo, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3218 (1970)
- ²⁰J. Sauer, D. Lang et H. Wiest, *Chem. Ber.* **97**, 3208 (1964)
- ²¹J. Sauer, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **6**, 16 (1967)
- ²²G. Klopman et R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta* **8**, 165 (1967)
- ²³G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968)
- ²⁴H. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* 542 (1962)
- ²⁵D. G. Walker, *J. Phys. Chem.* **64**, 939 (1960)
- ²⁶H. J. Coerver et C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3522 (1958)
- ²⁷O. Eisenstein et Nguyên Trong Anh, *Tetrahedron Letters* 1191 (1971). Voir aussi: R. Sustmann, *ibid.* 2721 (1971); ⁸O. Eisenstein, *Thèse de 3^e Cycle*, Orsay (1972)
- ²⁸J. Feuer, W. C. Herndon et L. H. Hall, *Tetrahedron* **24**, 2575 (1968)
- ²⁹J. C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France* 2059 (1965)
- ³⁰R. Hoffmann et R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4388 (1965)
- ³¹Nguyên Trong Anh, *Communication précédente*
- ³²O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyên Trong Anh, *Chem. Comm.* 969 (1971)
- ³³B. Deschamps, Nguyên Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 527 (1973)
- ³⁴A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Bull. Soc. Chim. France* 1546 (1969)
- ³⁵A. Streitwieser Jr., M. O. *Theory for Organic Chemists*, p. 135, Wiley (1961)