

EFFETS ISOTOPIQUES DANS LES RÉACTIONS D'ÉLIMINATION SOLVOLYTIQUES

PAR

Pierre VILLA

(Laboratoire de Chimie)

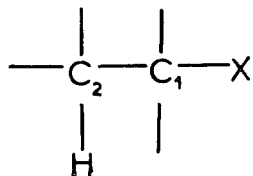
RÉSUMÉ

Les effets isotopiques sur la vitesse de réaction sont discutés pour mettre en évidence le mécanisme E_1 , E_2 ou E_{1Bc} des éliminations solvolytiques. Dans les exemples de la littérature que nous citons ici, l'effet isotopique du deutérium en β du groupement fonctionnel X suffit à distinguer le processus monomoléculaire (E_1) des processus bimoléculaires concerté (E_2) ou basocatalysé (E_{1Bc}). Cet effet doit être complété par ceux du deutérium en α et d'un atome isotope sur le groupement fonctionnel X pour discuter le caractère concerté ou basocatalysé des éliminations bimoléculaires.

ABSTRACT

Isotopic effects on reaction rate are discussed to bring out the E_1 , E_2 or E_{1Bc} mechanisms of solvolytic eliminations. In the examples of the literature quoted here, the isotopic effect of deuterium in β position in relation to X functional group, is sufficient to distinguish the monomolecular (E_1) process from the bimolecular processes, either concerted (E_2) or basocatalysed (E_{1Bc}). This effect must be supplemented by those of α deuterium and of one isotope atom in the functional X group before discussing the concerted or basocatalysed character of the bimolecular eliminations.

Les réactions d'élimination solvolytique sur les composés du type :



qui conduisent à la formation d'oléfines après coupure des liaisons $C_1\text{---}X$ et $C_2\text{---}H$, peuvent impliquer plusieurs processus selon la nature du milieu réactionnel, du groupement X et des substituants portés par les carbones C_1 et C_2 .

Il n'est pas toujours possible de mettre en évidence l'influence de ces facteurs sur le mécanisme d'élimination par les seules études des constantes de

vitesse de réaction et des produits formés. Des indications supplémentaires ont été obtenues d'après les effets isotopiques provoqués par l'introduction, soit de deutérium sur les carbones C_1 et C_2 , soit d'atomes isotopes sur le groupement fonctionnel X: Cette méthode permet d'une part de distinguer facilement le processus monomoléculaire E_1 des processus bimoléculaires, concerté E_2 ou basocatalysé E_{1Bc} ; d'autre part de discuter la contribution de ces deux derniers mécanismes lorsque l'un et l'autre peuvent être envisagés dans certains cas.

Les travaux antérieurs à 1962 ont été rassemblés par BANTHORPE (1). Les résultats obtenus notamment par SHINER (2, 3, 4) HINE (4, 5, 6, 7) et SAUNDERS (8, 9) en série acyclique et par CRISTOL (10,11) et BORDWELL (12) en série cyclanique, ont facilité la discussion de travaux plus récents (13, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

RÉACTIONS D'ÉLIMINATION MONOMOLÉCULAIRES

La vitesse de réaction obéit aux mêmes facteurs que les réactions SN_1 car ces deux processus ont un intermédiaire commun : le carbonium (ou la paire d'ions correspondante) qui résulte de l'ionisation de la liaison $C_1\text{---}X$ dans la première étape, lente et réversible.

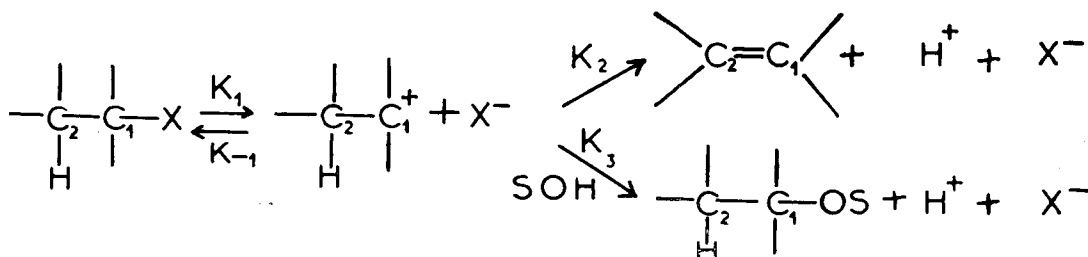
La formation d'oléfine qui intervient dans la deuxième étape rapide est en général accompagnée de celle du produit de substitution si le solvant est hydroxylique.

Les effets isotopiques sur la vitesse de réaction ne pourront s'observer que dans l'étape lente, c'est-à-dire l'ionisation de la liaison $C_1\text{---}X$.

1° EFFETS ISOTOPIQUES SUR LE GROUPEMENT FONCTIONNEL X

Lorsque X est le groupement diméthyl sulfonium, la coupure de la liaison $C_1\text{---}X$ dans l'étape lente de la réaction a été mise en évidence d'après l'effet isotopique du soufre ^{34}S (8).

Par rapport à la vitesse de réaction monomoléculaire mesurée sur le diméthyl sulfonium ^{32}S on



tertiobutyle dans l'eau, le ralentissement est de 1,77 p. 100 à 25°. Pour un tel mécanisme, le ralentissement estimé d'après le calcul serait compris entre 1,51 et 1,57 p. 100.

Un effet isotopique sur l'azote ^{15}N a été également estimé lorsque X est le groupement nitrate et que la liaison O—N est coupée dans l'étape lente de l'élimination (21). Le ralentissement de la vitesse dû au remplacement de l'azote ^{14}N par ^{15}N serait compris entre 1 et 3 p. 100. Un effet isotopique dix fois plus faible est observé (21) lorsque la coupure de la liaison O—N intervient dans l'étape rapide de l'élimination basocatalysée.

2° EFFETS ISOTOPIQUES DU DEUTÉRIUM

Ces effets sont discutés en comparant la constante de vitesse de réaction, k^D , du composé deutérié à celle, k^H , de son homologue non deutérié.

L'influence du deutérium est d'abord liée au rôle joué par cet atome dans l'ionisation de la liaison C_1 —X. Si la solvolysé conduit à un mélange d'oléfines et de produits de substitution, la présence de deutérium dans la molécule peut en outre modifier les proportions relatives d'oléfines et accentuer la formation de produits de substitution.

a. Effet isotopique α

Le rapport k^H/k^D est compris entre 1 et 1,30 lorsque X est un groupement neutre (halogène ou sulfonate). Cet effet diminue lorsque le solvant ou les substituants du carbone C_2 participent à l'ionisation (22, 23), k^H/k^D constitue alors l'un des critères pour discuter de tels processus.

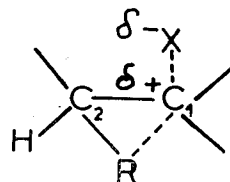
Dans la compétition qui intervient au cours de l'étape rapide entre l'élimination et la substitution, cette dernière pourrait être légèrement favorisée dans le cas du composé deutérié à cause du volume de l'atome de deutérium, plus faible que celui de l'hydrogène (22).

b. Effet isotopique β

Lorsque le processus d'ionisation est monomoléculaire, les effets isotopiques du deutérium dépendent de l'assistance éventuelle apportée à l'ionisation par les substituants du carbone C_2 , de la position de l'hydrogène par rapport à la liaison C_1 —X, du solvant et parfois de la température.

1. Processus d'ionisation non assistés par l'hydrogène

L'hyperconjugaison peut être une cause importante de la diminution de la vitesse de solvolysé due au deutérium placé sur le carbone C_2 . Cet effet isotopique dépend de l'angle dièdre Θ des liaisons C_1 —X et C_2 —H. SHINER et HUMPHREY (24) estiment pour la solvolysé d'un chlorure tertiaire deutérié dans l'éthanol aqueux, à 45° C, que le rapport k^H/k^D varie de 1 à 1,30 lorsque Θ passe de 0° (180°) à 90°. Si les substituants du carbone C_2 , autres que l'hydrogène, assistent l'ionisation, k^H/k^D devient voisin de l'unité à cause de la géométrie pontée de l'état de transition,



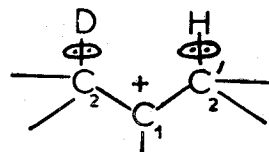
qui rend l'hyperconjugaison peu importante (23) et qui peut aussi entraîner une dispersion de charges par conjugaison si R est le groupement phényle (25).

Dans l'étape rapide de formation des produits à partir du composé deutérié, la constante de vitesse d'élimination, k_2 , sera plus affectée que la constante de vitesse de substitution, k_3 , car la liaison C_2 —D est plus difficile à rompre que la liaison C_2 —H (22), tandis que la présence de deutérium sur le carbone C_2 ne modifierait que faiblement la vitesse de substitution sur le carbonium. Ceci entraînerait :

$$(k_2/k_3)_D < (k_2/k_3)_H$$

Autrement dit, le remplacement de l'hydrogène par le deutérium sur le carbone adjacent au centre réactionnel peut provoquer une diminution de la proportion d'oléfines en faveur des produits de substitution. C'est ce que l'on observe au cours de la solvolysé des chlorures de méthyl-2 butyle-2 (3) et de tertio-butyle (26).

Dans les systèmes où l'élimination de l'hydrogène peut se faire sur l'un ou l'autre des carbones adjacents au centre réactionnel,



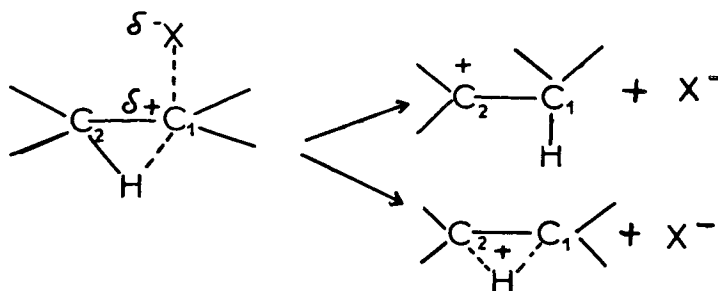
le pourcentage d'oléfines correspondant à la rupture de la liaison C_2 —H, est augmenté lorsque le composé est deutérié sur le carbone C_2 (27). Nous

avons également remarqué (28) que la solvolyse du tosylate de phényl-2 cyclohexyle d-2 trans donne 42 p. 100 de phényl-2 cyclohexène et 26 p. 100 de phényl-1 cyclohexène alors que son homologue non deutérié donne respectivement 36 p. 100 et 30 p. 100 de chacun de ces carbures.

2. Processus d'ionisation assistés par l'hydrogène

Des effets isotopiques correspondant à

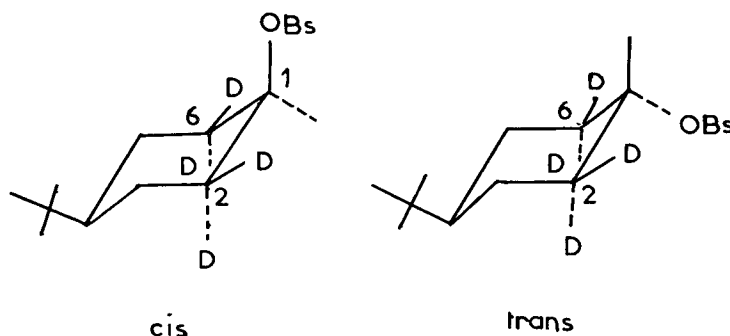
$$3 > k^H/k^D > 1,3$$



serait responsable de l'effet isotopique élevé, provoqué par le deutérium du carbone C₂.

SHINER et JEWETT (31) distinguent cet état de transition, de celui qui conduit au carbonium stabi-

lisé par hyperconjugaison, car dans la solvolyse du brosylate de tertiobutyl-4 cyclohexyle d-2, 2, 6, 6 cis, les effets isotopiques du deutérium sur les carbones C₂ et C₆ ne sont pas cumulatifs. Par contre, ces effets



semblent cumulatifs pour le brosylate diastéréoisomère trans, où la position équatoriale du groupement fonctionnel ne permet pas d'envisager l'assistance de l'hydrogène.

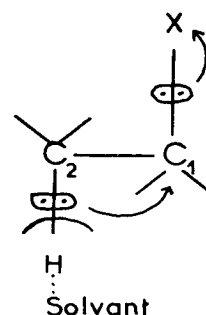
Lorsque l'ionisation par assistance de l'hydrogène est en compétition avec le processus monomoléculaire non assisté, ce dernier est favorisé si l'hydrogène du carbone C₂ est remplacé par un atome de deutérium.

L'étude des produits formés montre alors que la proportion des produits réarrangés par migration d'hydrogène est plus élevée que celle correspondant à la migration de deutérium, C'est ce que l'on observe au cours de la solvolyse des tosylates de méthyl-3 butyle-2 d-3 (29), de phényl-2 cyclopentyle d-2 cis et de phényl-2 cyclohexyle d-2 cis (28).

c. Influence du solvant et de la température sur les effets isotopiques du deutérium

L'influence du solvant sur l'effet isotopique du deutérium est également un moyen pour discuter,

d'une part la contribution éventuelle du processus d'élimination bimoléculaire concerté,



d'autre part le rôle joué par le solvant dans l'état de transition. Nous citons des résultats obtenus sur des tosylates secondaires et sur le chlorure de tertiobutyle.

Le rapport k^H/k^D mesuré pour les tosylates de pentyle-2 (32) et le méthyl-3 butyle-2 (29) dans

différents solvants est donné dans le *tableau I*.

TABLEAU I

	T° C	Solvant	k^H/k^D
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CD}_2-\text{CH}-\text{CD}_3 \\ \\ \text{OTs} \end{array}$	40	HCO ₂ H	1,69
	58	CH ₃ CO ₂ H	1,64
	58	éthanol 20% d'eau	1,40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CD}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OTs} \end{array}$	25	HCO ₂ H	2,24
	25	CH ₃ CO ₂ H	2,26
	25	éthanol 20% d'eau	2,14

Le rapport k^H/k^D reste du même ordre de grandeur lorsque la solvolysse est réalisée dans les acides acétique et formique, mais sa valeur est plus faible dans l'éthanol aqueux. Ce dernier solvant est le plus nucléophile et le moins acide ; c'est dans ce milieu que l'élimination bimoléculaire concertée serait la moins défavorisée. Mais puisque dans ce cas le rapport expérimental k^H/k^D est le plus faible, cette éventualité semble devoir être écartée.

La présence de solvant au voisinage du carbone C₁ (solvatation et participation à l'ionisation), dans l'état de transition, est une cause de l'atténuation de l'effet isotopique du deutérium en β, car cela diminue l'effet hyperconjugatif ou l'assistance de l'hydrogène (processus envisagé pour la solvolysse du tosylate de méthyl-3 butyle-2 (29)). Ce phénomène sera fonction de la nature du solvant et de la structure du composé. Les résultats précédents illustrent ces déductions puisque c'est dans le cas du tosylate de pentyle-2 (pas d'assistance d'hydrogène) que l'effet isotopique est le plus faible et c'est également pour ce composé que l'influence du solvant est la plus accusée car son approche est facilitée en l'absence d'assistance de l'hydrogène. Le solvant le plus nucléophile (ici l'éthanol aqueux) provoque, par rapport à ce qui est observé dans les acides acétique et formique une plus grande diminution de l'effet isotopique pour le tosylate de pentyle-2.

L'influence du solvant est reliée aux variations d'entropie et d'enthalpie d'activation en fonction de la température (22). En désignant par $\delta\Delta H$ et $\delta\Delta S$ les différences entre les variations d'enthalpie et d'entropie des composés deutériés et non deutériés ces paramètres sont donnés par la relation (34) :

$$R.2,303 \log k^H/k^D = \frac{\delta\Delta H}{T} - \delta\Delta S$$

Si k^H/k^D reste constant lorsque la température augmente l'effet isotopique est lié à l'entropie. Si au contraire, k^H/k^D diminue pour des températures croissantes, c'est l'enthalpie qui est affectée. Aussi bien dans l'acide acétique que dans l'éthanol aqueux, k^H/k^D diminue avec la température dans le cas du

tosylate de méthyl-3 butyle-2 (29) tandis que ce rapport reste constant pour le tosylate de pentyle-2 (32). L'effet isotopique de ce dernier traduirait donc la variation d'entropie, ce qui confirme le rôle joué par le solvant dans l'état de transition.

Les effets isotopiques du deutérium en β ont également été étudiés par FRISONE et THORNTON (26, 33) pour mettre en évidence le rôle du solvant dans la solvolysse du chlorure de tertio-butyle. Ces auteurs ont choisi des solvants mixtes de même pouvoir ionisant au sens de WINSTEIN (20), c'est-à-dire dans lesquels la constante de vitesse de solvolysse du chlorure de tertio-butyle à 25° est la même. Le *tableau II* donne les effets isotopiques et les proportions d'oléfine formée dans les mélanges eau-pyridine, éthanol-eau et acide acétique, acide formique.

TABLEAU II

Solvant	% d'oléfine		k^H/k^D
	(CH ₃) ₃ C-Cl	(CD ₃) ₃ C-Cl	
eau-Pyridine 49/51	12,8	6,8	2,46 ± 0,03
eau-éthanol 46/54	8,3	4,4	2,35 ± 0,03
HCO ₂ H - CH ₃ CO ₂ H 71/29	11,8	6,9	2,30 ± 0,05

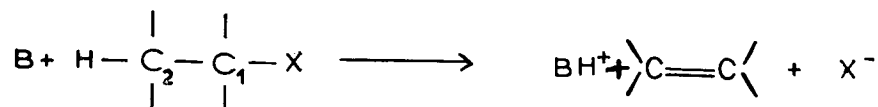
Pour les mélanges de même « pouvoir ionisant » tels que acétone-eau (49/51), acide acétique-eau (63/37) isopropanol-eau (48/52), le rapport k^H/k^D et le pourcentage d'oléfine sont dans les limites des valeurs rapportées dans le tableau.

Le fait que l'effet isotopique reste pratiquement constant quelles que soient les propriétés nucléophiles ou électrophiles des constituants du solvant, est interprété comme une illustration des faibles interactions entre le solvant et le groupement tertio-butyle dans l'état de transition. Le rapport k^H/k^D est cependant légèrement plus élevé dans le mélange pyridine-eau qui est ici le milieu le plus basique. On ne peut cependant envisager, pour expliquer cet écart, une contribution du processus d'élimination bimoléculaire (qui donnerait un effet isotopique élevé (2)) car le pourcentage d'oléfine obtenu dans les différents milieux pour le composé deutérié et non deutérié semble indépendant du solvant.

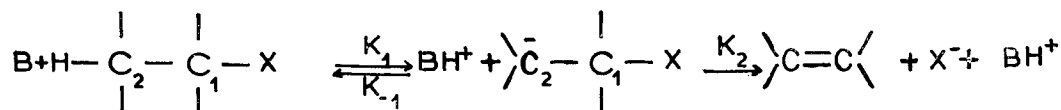
RÉACTIONS D'ÉLIMINATION

BIMOLÉCULAIRES E₂ ET E_{1Bc}

Dans le processus concerté E₂, le proton et le groupement X sont éliminés en une seule étape qui détermine la vitesse de réaction :



L'élimination dans le processus E_1 basocatalysé implique une première étape lente dans laquelle la base arrache le proton, suivie de l'étape rapide qui est le départ de X sur le carbonium.



Ces réactions se rencontrent en milieu basique et la vitesse d'élimination augmente avec la concentration en base (12, 17). Les réactions d'ionisation monomoléculaire sont moins sensibles à ce facteur qui n'intervient pas directement dans l'étape lente; on a même observé au cours de la solvolysse du tosylate de méthyl-2 phényl-2 propyle dans le dioxanne aqueux (35) que la vitesse de solvolysse est diminuée de 14 p. 100 à 27 p. 100 si de la soude est présente dans le milieu réactionnel aux concentrations respectives de 0,09 à 0,2 M/l.


1° EFFETS ISOTOPIQUES DU DEUTÉRIUM EN β

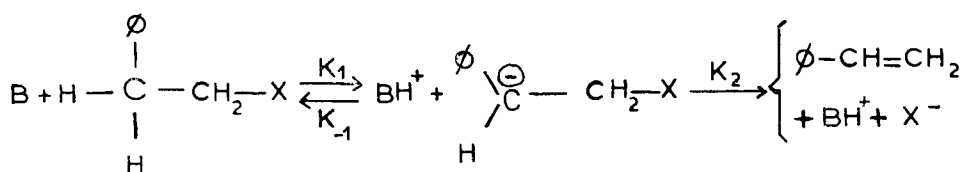
a. Effet isotopique primaire

L'effet isotopique du deutérium en β suffit en général à distinguer les processus E_1 des éliminations E_2 et E_{1Bc} . Dans ces deux derniers cas il y a coupure de la liaison C_2-H (effet primaire) dans l'étape lente de la réaction et l'on observe un rapport k^H/k^D compris entre 3 et 8 (9, 14, 15, 16, 19). L'effet isotopique le plus important dans les réactions monomoléculaires, s'observe lorsque l'ionisation est assistée par l'hydrogène et nous avons vu précédemment que cela n'entraîne que des rapports $k^H/k^D < 3$.

Pour un composé donné, dans un solvant donné, l'effet isotopique primaire ne constitue pas un critère absolu permettant de savoir si l'élimination bimoléculaire est concertée ou du type E_{1Bc} . Le tableau III

TABLEAU III

	k^H/k^D	ρ
$\phi-CD_2-CH_2-Os$	$8,01 \pm 0,32$ à 30° C (9)	2,4 à 50° C (14)
$\phi-CD_2-CH_2-Br$	$7,89 \pm 0,46$ à 30° C (9)	1,9 à 50° C (19)
 trans	$5,6 \pm 0,4$ à 50° C (14)	2,8 à 50° C (14)



n'intervient pas ou tout au moins que,

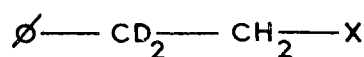
$$k_{-1} + BH \ll k_2$$

donne quelques exemples d'élimination bimoléculaires, réalisées dans le milieu tertio-butanol-tertio-butoxyde de potassium.

D'après les constantes ρ de HAMMETT, la contribution du processus E_{1Bc} , ou le caractère E_{1Bc} de l'élimination, seraient plus accentués pour le tosylate de phényl-2 éthyle que pour le bromure correspondant; mais ces esters montrent dans ce milieu le même effet isotopique. Dans ces conditions il est difficile d'interpréter l'élimination dans le cas du tosylate de phényl-2 cyclopentyle trans sur la seule considération du rapport k^H/k^D .

On remarque en outre que les effets isotopiques sont plus importants lorsque l'élimination est faite dans le milieu tertio-butanol-tertio-butoxyde, que dans le milieu moins basique éthanol-éthoxyde (9, 14, 16); parallèlement la constante ρ est plus élevée dans le milieu le plus basique (14). Il semblerait donc que le processus E_{1Bc} entraîne les effets isotopiques les plus importants.

Cette conclusion implique des réserves comme le montrent les résultats obtenus par SAUNDERS et EDISON (9) pour l'élimination bimoléculaire des composés du type :

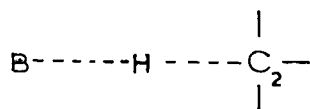


Les rapports k^H/k^D dans l'éthanol-éthoxyde de sodium diminuent lorsque X désigne successivement les substituants, bromure, tosylate, diméthyl sulfoxyde et triméthylammonium, ce qui parallèlement correspond à une difficulté croissante pour la coupure de la liaison $C-X$. En outre, la constante ρ est plus élevée pour le sulfonium que pour le bromure de phényl-2 éthyle. Comme il n'y a pas d'échange de deutérium pour ces deux composés (9, 36, 37) au cours de l'élimination dans l'éthanol en présence d'éthoxyde de sodium, cela indique que le processus E_{1Bc}

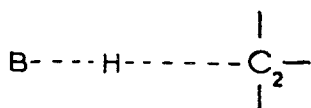
Il est possible d'envisager conformément aux valeurs de ρ que, pour le sulfonium, l'élimination

aurait un caractère moins concerté que pour le bromure, autrement dit que dans l'état de transition le relâchement de la liaison C_2-H serait plus important dans le cas du sulfonium. Mais le rapport k^H/k^D observé traduit un effet isotopique plus élevé pour le bromure de phényl-2 éthyle ; cela est contraire à l'hypothèse précédente.

STEFFA et THORNTON (38) suggèrent que l'effet isotopique est maximum lorsque dans l'état de transition, le relâchement des liaisons C_2-H et $H-B$, est voisin (*schéma A*).



(A)



(B)

Un relâchement plus grand de l'une ou l'autre de ces liaisons provoquerait un effet plus faible. Cette nouvelle hypothèse n'explique pas pourquoi les effets isotopiques sont plus importants dans les bases fortes, qui sont susceptibles de provoquer une plus grande attraction du proton vers la base (*schéma B*).

Une conclusion plus prudente est formulée par SAUNDERS et EDISON (9). Selon ces auteurs, les groupements diméthyl sulfonium et triméthyl ammonium, à cause de leur charge positive sont très sensibles aux effets de solvatation.

Dans l'étude de ces réactions d'élimination bimoléculaire l'effet isotopique du deutérium a servi à discuter l'effet tunnel.

Nous signalerons un travail récent de SAUNDERS et coll. (19) sur la vitesse d'élimination du bromure de phényl-2 éthyle d-2,2 dans le tertiobutanol, en présence de tertiobutoxyde de potassium à plusieurs températures. Ces auteurs ont calculé le terme pré-exponentiel A de l'équation d'ARRHENIUS pour le bromure de phényl-2 éthyle et son homologue β deutérié. Un rapport

$$A^H/A^D < 0,5$$

est considéré comme caractéristique de l'effet tunnel. Le résultat trouvé

$$A^H/A^D \sim 0,5$$

correspond à la limite d'un tel phénomène.

Pour le bromure de phényl-2 propyle, l'effet isotopique trouvé expérimentalement (k^H/k^D) est supérieur à celui estimé sur des bases théoriques ; cela est interprété par SHINER et SMITH (4) comme

caractéristique de l'effet tunnel et ces auteurs trouvent dans ce cas :

$$A^H/A^D \sim 0,4$$

Au cours de l'élimination bimoléculaire du benzène sulfonate de diphenyl-2,2 éthyle d-2 (15) il est trouvé un rapport :

$$A^H/A^D \sim 1$$

donc incompatible avec l'effet tunnel. Ce résultat est confirmé par l'étude du composé tritié en β (15) de la manière suivante :

Lorsque les effets isotopiques du deutérium et du tritium vérifient la relation :

$$\log(k^T/k^H)/\log(k^D/k^H) < 1,44$$

on peut envisager l'effet tunnel ; il est trouvé pour cette expression la valeur 1,50.

b. Effet isotopique secondaire β

L'élimination bimoléculaire sur le tosylate de cyclohexyle d-2 cis, offre l'opportunité d'observer l'effet secondaire du deutérium en β FINLEY et SAUNDERS (16) ont trouvé des résultats pour le tosylate de cyclohexyle que nous résumons dans le *tableau IV*.

TABLEAU IV

Solvant	K^H/K^D à 50°		
	d-1	d-2 cis	d-2 trans
éthanol — éthoxyde	1,14	1,36	4,47
tertiobutanol — tertio- butoxyde	1,15	1,51	7,57

Il s'agit ici d'une trans élimination comme le montre l'effet isotopique provoqué par C_2-D trans. Selon ces auteurs l'effet isotopique du deutérium C_2-D cis serait dû à la densité électronique sur le carbone C_2 qui augmente pendant l'élimination, alors le changement d'hybridation et l'effet inductif, favorisent le produit hydrogéné. L'accroissement de cet effet isotopique secondaire, avec la force de la base résulterait de l'accentuation de la charge négative avec la base la plus forte.

2° EFFETS ISOTOPIQUES DU DEUTÉRIUM

EN α

a. Effet isotopique primaire

Les composés du type CDX_3 et $CF_3 CDX_2$ où X désigne l'halogène Cl, Br ou I, donnent lieu à un échange important de deutérium en milieu basique ce qui traduit la formation intermédiaire d'un carbanion (6, 7).

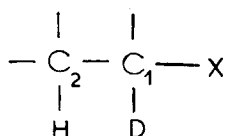
Par contre, dans l'éthanol, en présence d'éthoxyde il n'y a pas d'échange de deutérium au cours de l'élimination du nitrate de benzyle (21). Dans ce

milieu, l'effet isotopique du composé deutérié $\phi\text{---CD}_2\text{---ONO}_2$ est comparable à celui observé sur le bromure de phényl-2 éthyle dans les mêmes conditions.

Le rapport $k^{14}\text{N}/k^{15}\text{N}$ est dix fois plus faible que celui calculé si la liaison O---N était coupée dans l'étape lente. Il est proposé un état de transition où la liaison C---H est plus relâchée que la liaison O---N , c'est-à-dire un processus à caractère $\text{E}_{1\text{BC}}$.

b. Effet isotopique secondaire

Au cours des réactions d'élimination bimoléculaire sur les composés du type



on observe des rapports :

$$1 \leq k^{\text{H}}/k^{\text{D}} < 1,2$$

Dans le *tableau IV*, nous avons vu que l'effet isotopique du tosylate de cyclohexyle d-1, n'est pas sensible à la force de la base, mais cet effet est jugé trop faible pour être discuté (16).

Au cours de l'élimination bimoléculaire du diméthyl sulfonium et du bromure de phényl-2 éthyle d-1,1 dans l'éthanol en présence d'éthoxyde de sodium, les rapports $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ sont respectivement 1,0 et 1,17 (37) ; ce résultat est interprété par le fait que la liaison C---Br est plus relâchée dans l'état de transition que la liaison C---SMe_2 .

Les mêmes conclusions ont été formulées en discutant les effets isotopiques en fonction de la constante ρ et en mesurant l'effet isotopique $k^{32}\text{S}/k^{34}\text{S}$ qui est trop faible pour impliquer un relâchement notable de la liaison C---S dans l'état de transition (8). Dans ce système, l'effet isotopique secondaire peut donc constituer un critère pour discuter le caractère concerté ou $\text{E}_{1\text{BC}}$ de l'élimination bimoléculaire.

Manuscrit, reçu le 28 février 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.V. BANTHORPE, éliminations reactions, ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, 1963.
- (2) V.J. SHINER, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5285.
- (3) V.J. SHINER, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 2925.
- (4) V.J. SHINER et M.L. SMITH, J. amer. chem. Soc., 1951, 83, 593.
- (5) J. HINE et N.B. BURSKE, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 3337.
- (6) J. HINE, N.W. BURSKE, H. HINE et P.B. LANGFORD, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1406.
- (7) J. HINE, R. WIESBOECK et R.G. GHIRARDELLI, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1219, 1222.
- (8) W.H. SAUNDERS et S. ASPERGER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1612.
- (9) W.H. SAUNDERS et D.H. EDISON, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 138.
- (10) S.J. CRISTOL et D.D. FIX, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 2647.
- (11) S.J. CRISTOL et F.R. STERMITZ, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4692.
- (12) J. WEINSTOCK, R.G. PEARSON et F.G. BORDWELL, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 3473.
- (13) C.H. De PUY, R.D. THURN et G.F. MORRIS, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1314.
- (14) C.H. De PUY, C.F. MORRIS, J.S. SMITH et R.J. SMAT, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2421.
- (15) A.V. WILLI, J. phys. Chem., 1966, 70, 2705.
- (16) K.T. FINLEY et W.H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 898.
- (17) W.M. JONES, T.G. SQUIRES et H. LYNN, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 318.
- (18) D.H. FROEMSDORF, M.E. Mc CAIN et W.W. WILKISON, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3984.
- (19) A.F. COCKERILL, S. ROTTSCHAEFER et W.H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 901.
- (20) S. WINSTEIN, E. GRUNWALD et H.W. JONES, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 2700.
- (21) E. BUNCEL et A.N. BOURNS, Canad. J. Chem., 1960, 38, 2457.
- (22) P. LASZLO et Z. WELVART, Bul. Soc. chim., 1966, p. 2412.
- (23) W.H. SAUNDERS, S. ASPERGER et D.H. EDISON, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2421.
- (24) V.J. SHINER et J.S. HUMPHREY, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2416.
- (25) R.A. SNEEN, Q.W. JENKINS et F.L. RIDDLE, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1593.
- (26) G.J. FRISONE et E.R. THORNTON, J. amer. chem. Soc., 1963, 90, 1211.
- (27) M.S. SILVER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3487.
- (28) P. VILLA, Thèse Doctorat ès Sciences, Montpellier, 1963.
- (29) S. WINSTEIN et J. TAKAHASHI, Tetrahedron, 1958, 2, 316.
- (30) D.J. CRAM et J. TADANIER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2737.
- (31) V.J. SHINER et J.G. JEWETT, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 1382, 1333.
- (32) E.S. LEWIS et C.E. BOOZER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 791.
- (33) G.J. FRISONE et E.R. THORNTON, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1900.
- (34) K.T. LEFFEK et J.W. Mc LEAN, Canad. J. Chem., 1965, 43, 40.
- (35) E.F.J. DUYNSTEE, E. GRUNWALD, et M.L. KAPLAN, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5654.
- (36) P.S. SKELL et C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1661.
- (37) S. ASPERGER, W. ILAKOVAC et D. PAVLOVIC, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 5032.
- (38) L.J. STEFFA et E.R. THORNTON, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2630.