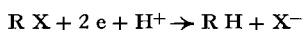


235. Étude du comportement polarographique des bromures de benzyle substitués

par G. Klopman

(4 IX 61)

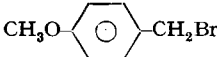
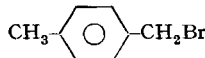
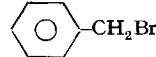
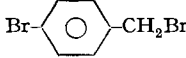
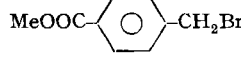
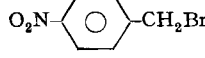
De nombreux dérivés organiques halogénés ont été soumis à la réduction polarographique¹⁾. Dans le cas de dérivés monohalogénés, cette réduction procède souvent suivant le schéma:



Ce mécanisme a été déduit par VON STACHELBERG & STRACKE²⁾ de l'électrolyse à potentiel contrôlé de différents composés halogénés et confirmé récemment par RAMANATHAN & SUBRAHMANYA³⁾ par l'étude coulométrique de la réduction de l'iodobenzène.

Nous avons enregistré les polarogrammes d'une série de bromures de benzyle para-substitués, en milieu méthanolique anhydre, 0,25 M en méthylate de lithium.

Tableau 1. Potentiels de demi-onde moyens et courants de diffusion maximums de polarogrammes de bromures de benzyle *p*-substitués (en milieu méthanolique anhydre)

Produit	σ_{HAMMETT}	$E_{\frac{1}{2}}$ observé	i_d/C
	-0,268	-1,198	-
	-0,170	-1,218	3,7
	0	-1,329	3,9
	0,232	-1,128	4,0
	0,510 ^{a)}	-0,912	4,2
	0,778	-0,404 ^{b)}	4,0
^{a)} Estimé à partir des données de JAFFÉ ⁴⁾ . ^{b)} Première onde de réduction observée.			

¹⁾ G. W. C. MILNER, The principles and applications of polarography, Longmans 1958; I. M. KOLTHOFF & J. J. LINGUANE, Polarography, Interscience 1952; J. E. PAGE, Quart. Rev. 6, 262 (1952); P. J. ELVING & J. T. LÉONE, J. Amer. chem. Soc. 82, 5076 (1960), et articles précéd.; S. WAWZONEK, Anal. Chemistry 28, 638 (1956); 30, 661 (1958); 32, 144 R (1960); H. N. NURNBERG, Angew. Chem. 73, 433 (1960).

²⁾ VON STACHELBERG & STRACKE, Z. Elektrochem. 53, 118 (1949).

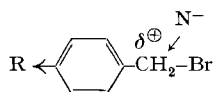
³⁾ C. S. RAMANATHAN & R. S. SUBRAHMANYA, Proc. Ind. Acad. Sci. 47A, 379 (1958).

⁴⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Rev. 53, 222 (1953).

Les potentiels de demi-onde moyens obtenus et les courants de diffusion maximums figurent dans le tableau I, en regard des coefficients σ de HAMMETT correspondant aux substituants.

De l'examen de ce tableau, il ressort que la substitution en para conduit toujours à un abaissement du potentiel de réduction par rapport au bromure de benzyle non substitué.

Si ce phénomène était prévisible dans le cas de substituants capteurs d'électrons, qui favorisent l'attaque du carbone porteur de l'halogène par un réactif nucléophile,

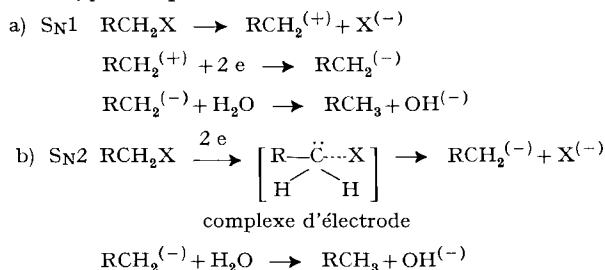


il n'en est pas de même dans le cas de substituants donneurs d'électrons, tels les groupes méthyle et méthoxy, qui devraient rendre le centre attaqué plus négatif. Aucune relation linéaire n'est donc observée entre les potentiels de demi-onde obtenus et les σ_{HAMMETT} correspondant aux substituants. Ce résultat est assez surprenant, du fait du nombre de corrélations du type «HAMMETT» observées avec les potentiels de demi-onde de réduction de substances aromatiques telles que les nitrobenzènes^{5) 6) 7)}, les aldéhydes et les cétones^{5) 8) 9)} et les iodobenzènes^{5) 6) 10)}.

Par contre, il n'existe à notre connaissance qu'un seul cas où l'effet de substitution conduit à un comportement polarographique analogue à celui que nous avons observé. C'est celui que KOCHI¹¹⁾ a observé lors de l'étude polarographique de dérivés substitués en para de l'hydrogénosulfate de phényldiazonium. Ce comportement peut toutefois trouver une interprétation par la considération du mécanisme de réduction.

Le potentiel de demi-onde est indépendant du pH et reflète donc un phénomène qui ne comporte qu'un transfert d'électrons. Ce résultat a conduit ELVING et ses collaborateurs^{12) 13) 14)} à suggérer deux types de mécanisme possibles:

1° Mécanisme du type ionique.



⁵⁾ E. GERGELY & T. IREDALE, J. chem. Soc. 1953, 3226.

⁶⁾ P. ZUMAN, Coll. czechoslov. chem. Commun. 19, 599 (1954).

⁷⁾ J. TIROUFLET, Bull. Soc. chim. France 1956, 274.

⁸⁾ D. M. COULSON & W. R. CROWELL S. K. TENDICK, J. Amer. chem. Soc. 79, 1354 (1957).

⁹⁾ P. J. ELVING & J. T. LEONE, J. Amer. chem. Soc. 80, 1021 (1958).

¹⁰⁾ E. L. COLICHMAN & S. K. LIN, J. Amer. chem. Soc. 76, 913 (1954).

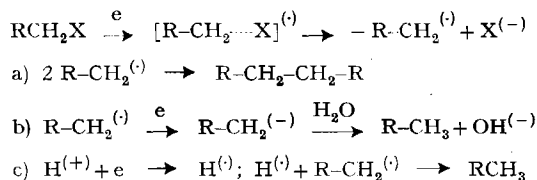
¹¹⁾ J. K. KOCHI, J. Amer. chem. Soc. 77, 3208 (1955).

¹²⁾ P. J. ELVING & J. M. MARKOWITZ, J. electrochem. Soc. 101, 195 (1954).

¹³⁾ P. J. ELVING & J. T. LEONE, J. Amer. chem. Soc. 82, 5076 (1960).

¹⁴⁾ P. J. ELVING, Rec. Chem. Progress 58, 99 (1953).

2° Mécanisme du type radicalaire:



D'autre part, par des considérations sur l'effet stérique, LAMBERT & KOBAYASHI¹⁵⁾ établissent que l'approche du dérivé halogéné vers l'électrode se poursuit toujours dans l'axe de la liaison C-Hal. Du fait de la charge négative très élevée de l'électrode, l'halogène prendra, durant cette approche, la position la plus éloignée possible. Ceci conduit donc à suggérer la formation d'un complexe transitoire au niveau de l'électrode¹⁶⁾, complexe dont l'énergie de formation détermine la facilité de réduction de la molécule. Ce complexe pourrait avoir une forme telle que la suivante:

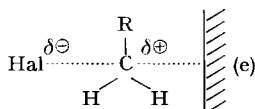


Fig. 1. Représentation schématique du complexe transitoire molécule-électrode

et serait compatible avec les 2 types de mécanisme proposés, puisque seul un transfert de charge partiel de l'électrode vers le carbone attaqué aurait eu lieu.

Il est aisé de voir qu'une certaine analogie existe entre ce complexe d'électrode et le complexe transitoire qui se forme lors d'une substitution nucléophile¹⁷⁾. Ceci nous amène à considérer deux facteurs importants pouvant intervenir simultanément dans la facilité de réduction des dérivés halogénés:

1° Formation de la «liaison» entre le carbone central (C) et l'électrode (e) (Fig. 1). Ce phénomène, analogue à la formation d'une liaison entre réactif et nucléophile, dépendra de la charge du centre attaqué et sera donc directement fonction du pouvoir capteur ou donneur d'un substituant éventuel.

2° Rupture de la liaison carbone (C)-halogène (Hal.) (Fig. 1). Ce phénomène dépendra de la nature de la liaison considérée et également du pouvoir capteur ou donneur d'un substituant éventuel, mais cela d'une façon inverse au cas précédent.

C'est de l'importance relative de ces deux facteurs que dépendra l'influence des substituants sur le potentiel de demi-onde.

La relation de HAMMETT n'est linéaire que dans le cas d'un mécanisme limite (où l'un des 2 facteurs est beaucoup plus important que l'autre); ρ étant < 0 si la rupture de la liaison est prépondérante, et > 0 si le transfert de charge est déterminant (cas (1°b), page 1909).

Ceci est en accord avec les valeurs de $\rho > 0$ trouvées pour les différentes droites de HAMMETT obtenues pour la polarographie, puisque le stade déterminant la vitesse de ces réductions consiste pratiquement toujours en l'addition d'électrons.

¹⁵⁾ F. L. LAMBERT & K. KOBAYASHI, J. Amer. chem. Soc. 82, 5324 (1960).

¹⁶⁾ P. J. ELVING & B. PULLMAN, Advances in chem. Physics vol. III, p. 1 (1961).

¹⁷⁾ PREVOST, Bull. Soc. chim. France 1960, 1261.

Par contre, dans le cas où les deux facteurs deviennent d'importance comparable, on pourrait s'attendre à l'obtention de courbes analogues à celles obtenues par SWAIN & LANGSDORF¹⁸⁾. Nos résultats, ainsi que ceux obtenus par KOCHI¹¹⁾, ont été portés sur la figure 2 en fonction des ρ_{HAMMETT} des substituants.

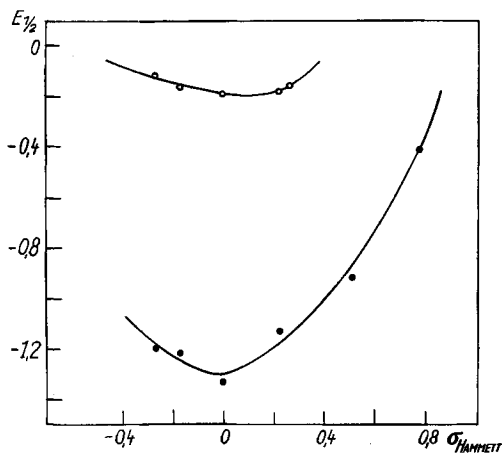
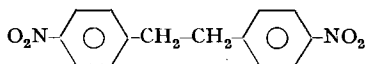


Fig. 2. Valeurs obtenues pour $E_{1/2}$ en fonction des σ_{HAMMETT} des substituants du bromure de benzyle
 ● Nos résultats. ○ Résultats obtenus par KOCHI¹¹⁾.

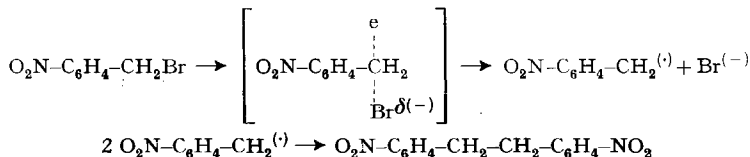
Les courbes obtenues présentent effectivement les caractères décrits plus haut. La réduction des bromures de benzyle substitués procéderait donc bien suivant le schéma proposé par ELVING & LEONE⁹⁾, dans lequel la rupture de la liaison C-Br et l'addition d'électrons se font simultanément.

Il faut remarquer que la courbe obtenue (Fig. 2) passe par le point correspondant au 1er potentiel de réduction du dérivé substitué en para par un groupe nitro. Cela laisserait supposer que la liaison C-Hal est réduite avant le groupe nitro. Pour vérifier ce résultat assez surprenant, nous avons effectué l'électrolyse à potentiel contrôlé du bromure de p-nitrobenzyle dans le méthanol. Un précipité jaune apparaît, qui a été identifié au 4,4'-dinitro-bibenzyle :



par comparaison de son F. et de son spectre infra-rouge avec ceux d'un échantillon authentique préparé selon HOUSE¹⁹⁾. C'est donc bien la liaison C-Hal qui a été réduite, ce qui confirme le résultat tiré des corrélations théoriques.

De plus, l'obtention d'un dimère nous permet d'affirmer que le mécanisme est du type radicalaire mentionné plus haut, tel que :



¹⁸⁾ C. GARDNER SWAIN & W. P. LANGSDORF, J. Amer. chem. Soc. 73, 2813 (1951).

¹⁹⁾ H. O. HOUSE, Org. Synth. 34, 35 (1954).

puisque le p-nitrotoluène qui serait formé par tout autre mécanisme ne peut se transformer en 4,4'-dinitro-bibenzyle sous l'action de bases dans le méthanol qu'en présence d'un excès d'oxygène¹⁹⁾.

Partie expérimentale

a) *Polarographe et électrodes.* L'appareil utilisé était un polarographe «Metrohm» muni d'un enregistreur du type «E 261 R». La technique dite «de polarographie rapide»²⁰⁾ a été employée, technique rendue possible par l'emploi d'une électrode à gouttes de mercure, munie d'un frappeur du type «polarographie – Stand E 354 Metrohm».

Les caractéristiques de cette électrode, dans le milieu utilisé, sont les suivantes :

$$m = 1,348 \text{ mg/s} \quad t = 0,400 \text{ s} \quad m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1,047.$$

L'électrode de référence était une électrode d'argent/chlorure d'argent.

b) *Réactifs.* Les solutions méthanoliques 0,25 M en méthylate de Li ont été préparées par l'action de lithium préalablement purifié, sur du méthanol absolu «FLUKA». Les solutions obtenues sont réajustées au titre désiré après contrôle par titrage avec HCl 0,1 N «MERCCK». Les bromures de benzyle substitués «FLUKA puriss.» ont été soit cristallisés, soit distillés avant chaque série d'essais.

Le bromure de p-méthoxybenzyle a été préparé par barbotage pendant 2 heures d'HBr dans une solution benzénique d'alcool anisique²¹⁾.

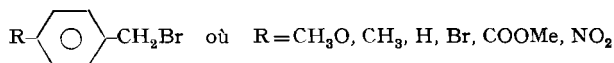
Le p-bromométhyl-benzoate de méthyle a été préparé à partir d'acide p-toluique, suivant la méthode utilisée par TITLEY pour préparer l'ester éthylique correspondant. F. 53,5°–54,5° (litt.²²⁾ : F. 54–54,5°).

c) *Conditions expérimentales.* La solution méthanolique utilisée pour les mesures est 0,25 M en méthanolate de Li et en chlorure de lithium.

Les mesures ont été effectuées à 20°, en l'absence d'oxygène dissous, éliminé préalablement par barbotage d'azote pur dans l'électrolyte pendant environ 20 minutes. La résistance des cellules a été mesurée avec un pont de mesure de conductibilité «PHILIPS modèle PR. 9500». Cette résistance n'excédait jamais 3000 ohm. La correction due à cet effet n'a pas été introduite dans les valeurs des potentiels de demi-onde données plus loin.

Résultats expérimentaux (voir Tableau II)

Nous avons enregistré les polarogrammes des dérivés suivants :



dans 2 milieux : 1° solution 0,25 M de LiOMe dans du méthanol absolu ; 2° solution 0,25 M de LiCl dans du méthanol absolu.

Tous les bromures étudiés présentent une onde bien définie, sans maximum à une concentration inférieure à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($< 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour le p-méthoxy). La hauteur de ces ondes est proportionnelle à la concentration et permet un dosage des bromures avec une précision de $\pm 3\%$.

La seule onde mentionnée pour le dérivé nitro est la 1^{re} onde trouvée. Cette onde est évidemment suivie d'autres ondes correspondant à la réduction du groupe NO_2 .

La réaction des bromures avec le milieu est suffisamment lente pour permettre l'obtention de polarogrammes, pour autant que les solutions de base et de bromures

²⁰⁾ S. WOLF, Angew. Chem. 73, 449 (1960).

²¹⁾ A. LAPWORTH & J. B. SHOESMITH, J. chem. Soc. 121, 1391 (1922).

²²⁾ J. F. CODINGTON & E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 17, 1035 (1952).

Tableau II. Résultats des polarogrammes dans le méthanol absolu de bromures de benzyle *para*-substitués

Produits	conc. (%) × 10 ³	Milieu: 0,25 M CH ₃ OLi			Milieu: 0,25 M LiCl		
		E _{1/2} (V)	i _{d max} (μA)	i _d /C	E _{1/2} (V)	i _{d max} (μA)	i _d /C
<chem>COc1ccc(CBr)cc1</chem>	0,680 0,420	-1,192 -1,204	— —	— —	-1,216 —	— —	— —
<chem>Cc1ccc(CBr)cc1</chem>	0,500 0,882 1,369	-1,216 -1,216 -1,222	1,80 3,4 4,90	3,6 3,9 3,6	-1,198 — -1,201	1,9 — 4,9	3,8 — 3,6
<chem>c1ccc(CBr)cc1</chem>	0,533 0,991 1,461	-1,322 -1,334 -1,330	2,0 3,9 5,2	3,9 3,9 3,8	-1,328 — -1,324	2,1 — 5,25	3,9 — 3,6
<chem>Brc1ccc(CBr)cc1</chem>	0,466 0,918 1,278	-1,128 -1,128 -1,130	1,9 3,6 5,4	4,1 3,9 4,2	-1,102 — -1,116	2,0 — 5,0	4,1 — 3,7
<chem>CC(=O)Oc1ccc(CBr)cc1</chem>	0,420 0,801 1,149	-0,908 -0,912 -0,916	1,7 3,4 4,8	4,2 4,2 4,2	-1,036 — -1,045	2,0 — 5,2	4,8 — 4,5
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(CBr)cc1</chem>	0,428 0,843 1,174	-0,404 -0,402 -0,406	1,7 3,2 4,9	4,0 3,8 4,2	-0,400 — -0,412	1,7 — 4,9	4,0 — 4,2

soient désoxygénées séparément et mélangées quelques instants seulement avant le relevé du polarogramme. Seul le bromure de p-méthoxybenzyle échappe à une investigation quantitative du fait de sa vitesse de réaction trop élevée (temps de demi-réaction ≈ 10 minutes).

Les potentiels de demi-onde ne dépendent ni de la concentration ni du pH et restent approximativement constants pour les deux milieux utilisés.

SUMMARY

The polarographic reduction of a series of *p*-substituted benzyl bromides has been followed in methanol. The half wave potential is found to increase with the introduction of electron releasing and electron attracting substituents, in a manner similar to the rate of nucleophilic substitution. The reduction process is therefore interpreted in terms of a nucleophilic displacement on the saturated carbon atom, with the electron on the mercury cathode as the nucleophilic reagent, followed by dimerisation of the radical formed. This radical mechanism is supported by the isolation of (p-NO₂-C₆H₄-CH₂)₂ from *p*-nitrobenzyl bromide, which also shows that the C-Br bond is attacked more readily than the nitro group.

Cyanamid European Research Institute, Cologne, Genève