

EFFETS ISOTOPIQUES  $^{14}\text{C}$  DANS L'HYDROLYSE ALCALINE ET LA SOLVOLYSE  
DU TRIPHENYL-1,1,2 BROMO-2 ETHANOL.

Mme J. LAUREILLARD, Mme E. LAURENT et A. LAURENT

Département de Chimie Organique - FACULTE DES SCIENCES DE LYON  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69 - VILLEURBANNE

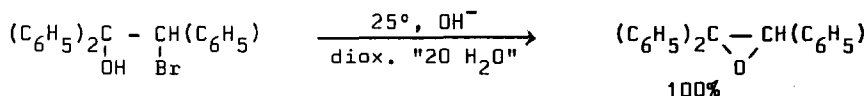
(Received in France 24 January 1970; received in UK for publication 30 April 1970)

Les effets isotopiques  $^{14}\text{C}$ , dans les réactions de substitution nucléophile des dérivés halogénés, sont de 2% environ pour une réaction  $\text{SN}_1$  et voisins de 10% pour les réactions  $\text{SN}_2$  (1,2). L'état de transition d'une réaction se produisant avec assistance (ou participation) d'un groupement voisin est proche de celui d'une réaction  $\text{SN}_2$ . Nous pensons donc que la mesure des effets isotopiques devrait permettre de distinguer les halogénures dont la réactivité anormalement élevée est due à une perte de compression stérique (effet isotopique  $\text{SN}_1$ ) de ceux où elle est due à une assistance ou une participation (effet voisin de  $\text{SN}_2$ ).

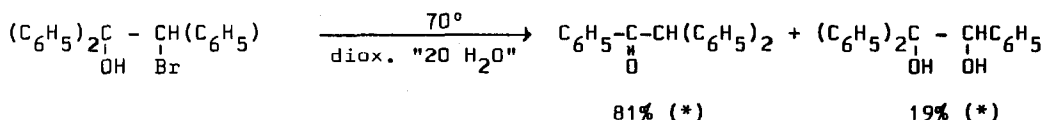
Nous avons choisi comme substrat, le triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol, car il peut donner lieu selon les conditions expérimentales (3) à une formation d'époxyde correspondant à une réaction de participation de l'oxygène (et nous permettant ainsi de vérifier notre hypothèse de travail) ou à une formation de cétone et de glycol pouvant correspondre soit à une réaction d'assistance, si on estime valables les critères de réactivité avancés par divers auteurs (4,5), soit à une réaction  $\text{SN}_1$  avec perte de compression stérique (6).

La méthode utilisée pour déterminer les effets isotopiques est la méthode cumulative (7). Les mesures de radioactivité s'effectuent soit sur le produit formé (lorsqu'on arrête la réaction à son début), soit sur le produit n'ayant pas réagi (lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre près de son achèvement total).

Afin de pouvoir isoler les produits (chromatographie sur colonne) avec le maximum de pureté, nous avons choisi la première technique pour étudier l'hydrolyse alcaline. Les mesures sont faites après 20% de réaction.



Pour les solvolyses, nous utilisons la deuxième technique en bloquant la réaction lorsque 90% du brome sont minéralisés.



(\*) - Les dosages sont effectués par pesée des produits après chromatographie sur colonne du mélange réactionnel (3).

Les différents produits formés sont séparés. L'époxyde formé ou la bromhydrine restante sont transformés quantitativement en dinitro-2,4 phénylhydrazone du triphénylacétaldéhyde. Les mesures de radioactivité sont faites sur ce dérivé (à l'aide d'une chambre d'ionisation) après recristallisation jusqu'à radioactivité constante.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Effets isotopiques : hydrolyse alcaline du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol  $^{14}\text{C}$ -2

	R*	k14/k12
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{1}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{2}{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$	0,96 ±0,01	0,96

TABLEAU II

Effets isotopiques : solvolysse du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol

	solvolysse $^{14}\text{C}$ -2				solvolysse $^{14}\text{C}$ -1	
	1ère exp.	2ème exp.	moyenne	k14/k12	R*	k14/k12
	R*	R*	R*			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{1}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{2}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}\text{HC}_6\text{H}_5$ n'ayant pas réagi	0,993 ±0,019	0,996 ±0,018	0,994 ** ±0,002	1,002	1,037 ±0,010	0,98

Dans un troisième tableau, nous indiquons, dans le cas de la solvolysse, le rapport entre la radioactivité des deux produits formés.

TABLEAU III

Rapport entre la radioactivité de la cétone et celle du glycol formés dans la solvolysse du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol.

	Bromo-2 alcool			
	$^{14}\text{C}$ -2			$^{14}\text{C}$ -1
	1ère exp.	2ème exp.	moyenne **	
Rad. cétone	1,029	1,025	1,027	0,986
Rad. glycol	±0,02	±0,017	±0,002	±0,006

\* - R = Radioactivité relative ; la radioactivité de la bromhydrine de départ est prise comme unité. L'erreur sur chacune des radioactivités est obtenue par la méthode des moindres carrés sur une moyenne de x mesures effectuées sur le même échantillon,  $5 < x < 20$ .

\*\* - Le chiffre que nous retenons dans ce cas est la moyenne des résultats obtenus dans deux expériences indépendantes, l'erreur correspondant alors à l'écart moyen.

a) Hydrolyse alcaline

La formation de l'époxyde donne lieu à un effet isotopique de 4% (tableau I). Il est inférieur à celui trouvé antérieurement pour les réactions  $SN_2$ , mais supérieur à celui apparaissant au cours de réactions  $SN_1$  (1,2).

b) Solvolyse du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol  $^{14}C-2$ 

L'effet isotopique pour la coupure de la liaison C-Br apparaît comme étant négligeable (tableau II). La comparaison entre la radioactivité de la cétone et celle du glycol (tableau III) indique que la radioactivité de la cétone est supérieure à celle du glycol. Ce dernier se forme donc avec un effet isotopique. La formation du glycol ne représente que 19% de la réaction globale, c'est pourquoi cet effet isotopique n'apparaît pas sur la rupture de la liaison C-Br.

c) Solvolyse du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol  $^{14}C-1$ 

La mesure de la radioactivité de la bromhydrine non solvolysée fait apparaître un effet isotopique de 2% (tableau II). L'examen des radioactivités de la cétone et du glycol (tableau III) permet de montrer que c'est la formation de la cétone qui est à l'origine de cet effet isotopique.

Conclusion sur la formation du glycol

Dans les conditions de notre solvolyse, la bromhydrine optiquement active conduit à un glycol racémique ; par ailleurs, seul le glycol formé à partir de la bromhydrine  $^{14}C-2$  entraîne l'apparition d'un effet isotopique. Il en résulte que le glycol ne peut provenir de l'action de l'eau ni sur un ion phénonium (il y aurait effet isotopique  $^{14}C-1$  comme pour la cétone) ni sur un époxydonium (le produit serait actif). Le glycol se forme donc nécessairement par l'intermédiaire d'un ion carbonium.

Conclusion sur la formation de la cétone

Puisque la cétone apparaît au cours de la solvolyse de la bromhydrine  $^{14}C-1$  avec un effet isotopique (contrairement à celle qui provient de la bromhydrine  $^{14}C-2$ ), il en résulte que l'allongement (ou la rupture) de la liaison  $C_{(1)}-C_6H_5$  est impliquée dans la formation de l'état de transition correspondant à l'étape lente de la réaction.

Conclusion

L'étude précédente montre que la solvolyse du triphényl-1,1,2 bromo-2 éthanol s'effectue pour partie selon un mécanisme avec assistance du phényle, sans que nos résultats permettent de préciser la nature exacte de l'état de transition (8).

L'existence de la réaction  $SN_1$ , simultanée à la réaction d'assistance, indique que cette dernière n'accélère pas la vitesse de solvolyse (par rapport à celle d'une réaction  $SN_1$ ) de façon très importante. En effet, la formation du glycol

( $SN_1$ ) correspondant à 19% des produits, la vitesse de solvolysé avec assistance représente environ une accélération de 4 par rapport à la vitesse  $SN_1$ .

Ceci confirme des résultats récents (9 - 12), qui semblent montrer que l'assistance ne s'accompagne pas obligatoirement d'accéléérations énormes comme semble le supposer BROWN (8,13).

#### REFERENCES

- 1 - M.L. BENDER, D.F. HOEG - J. Amer. Chem. Soc., 79, 5649 (1957).  
M.L. BENDER, G.J. BUIST - J. Amer. Chem. Soc., 80, 4304 (1958).
- 2 - J.C. COLLIN - Thèse de spécialité - Montpellier, (1965).
- 3 - J.F. LANE, D.R. WALTERS - J. Amer. Chem. Soc., 73, 4234, 4238 (1951).
- 4 - A. STREITWIESER - Solvolytic Displacement Reactions, Mc Graw - Hill Book Co, New York, 1962, p. 124.
- 5 - H. BODOT, J. JULLIEN, M. MOUSSERON - Bull. Soc. Chim. Fr., 1101 (1958).
- 6 - H.C. BROWN, R. BERNHEIMER, K.J. MORGAN - J. Amer. Chem. Soc., 87, 1280 (1965).
- 7 - Advances in Physical Organic Chemistry - vol. 2, 62 (1964) Academic press inc.
- 8 - H.C. BROWN, C.J. KIM - J. Amer. Chem. Soc., 90, 2082 (1968).  
C.J. KIM, H.C. BROWN - J. Amer. Chem. Soc., 91, 4287 (1969).
- 9 - J.L. COKE, F.E. Mc FARLANE, M.C. MOURNING, M.G. JONES - J. Amer. Chem. Soc., 91, 1154 (1969).
- 10 - J.A. THOMPSON, D.J. CRAM - J. Amer. Chem. Soc., 91, 1778 (1969).
- 11 - C.J. LANCELOT, P. von R. SCHLEYER - J. Amer. Chem. Soc., 91, 4291, 4294, 4296, 4297, 7508 (1969).
- 12 - A.F. DIAZ, S. WINSTEIN - J. Amer. Chem. Soc., 91, 4300 (1969).
- 13 - H.C. BROWN, K.J. MORGAN, F.J. CHLOUPEK - J. Amer. Chem. Soc., 87, 2137 (1965).