

MISE EN EVIDENCE CINETIQUE DE LA FORMATION D'UN ION PHENONIUM
 AU COURS DE L'ETAPE LENTE DE LA BROMATION D'ARYL-3 PROPENES
 ET D'ARYL-3 METHYL-2 PROPENES

par D. Faïn, J. Toullec et J.E. Dubois[†]

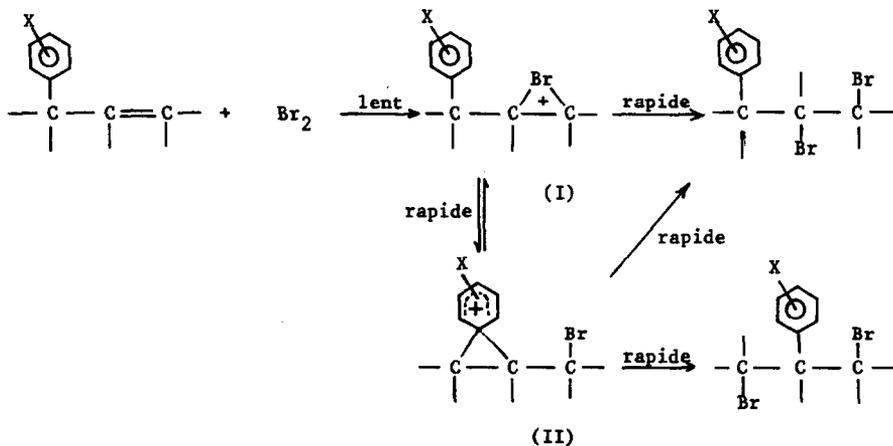
(Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S.,
 1, rue Guy de la Brosse, 75005 - PARIS - France).

(Received in France 28 March 1974; received in UK for publication 1 April 1974)

Récemment,¹ nous avons montré que la bromation de l'allyl-4 anisole dans le chloroforme conduit à 48% de (méthoxy-4 phényl)-2 dibromo-1,3 propane, résultant de la migration du groupe aryle, et nécessitant le passage par un ion phénonium.

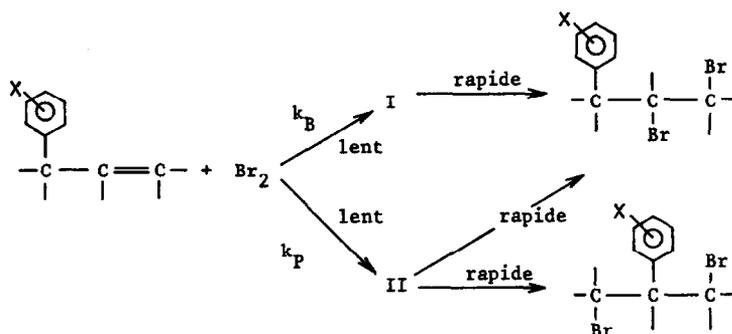
Deux hypothèses peuvent être envisagées a priori :

(a) L'ion phénonium (II) se forme par réarrangement de l'ion bromonium (I), intermédiaire normal de la réaction de bromation des oléfines dont la double liaison n'est pas conjuguée à un noyau aromatique ; la formation de (II) est alors postérieure à l'étape déterminant la vitesse de la réaction.



[†] A qui doit être adressée la correspondance.

(b) La formation de l'ion phénonium est parallèle à celle de l'ion bromonium .



Selon le mécanisme (b), la constante de vitesse de bromation d'ordre 2, k_{Br_2} , doit être la somme des constantes partielles k_B et k_P . Pour la voie de l'ion bromonium, une corrélation

$$\log \frac{(k_B)_X}{(k_B)_H} = \rho^* \sigma^* (Ar-CH_2-) \quad [1]$$

avec ρ^* de l'ordre de -3, est attendue d'après les résultats cinétiques de la bromation d'oléfines aliphatiques.² La constante k_P , par contre, doit dépendre directement de l'effet de résonance de X. Le passage direct par l'ion phénonium doit donc se manifester, surtout pour les substituants les plus électrodonneurs, par une exaltation de la constante k_{Br_2} par rapport à celle calculée $(k_B)_{calc}$ par la relation [1], correspondant à la voie normale sans assistance. La différence $k_{Br_2} - (k_B)_{calc}$ doit être attribuée à la constante partielle k_P de la bromation via l'ion phénonium.³

Nous avons recherché de tels phénomènes d'assistance pour la bromation des aryl-3 propènes **1** et des aryl-3 méthyl-2 propènes **2** en milieu méthanolique.

Le tracé de $\log k_{Br_2}$ (constantes relatives au brome libre)⁴ en fonction des paramètres d'effets polaires σ^* (Figure 1) montre que, pour ces deux séries, des corrélations de pentes respectivement de -2,9 et de -3,8 peuvent être déduites lorsque X est un substituant électro-attracteur. Par contre, pour X = Me-4, OMe-4 et NMe₂-4, substituants très favorables à la stabilisation de l'ion phénonium par effet de résonance directe, la réactivité est exaltée par rapport à celle attendue pour un mécanisme (a) ou si seule intervenait la voie "bromonium" du mécanisme (b).

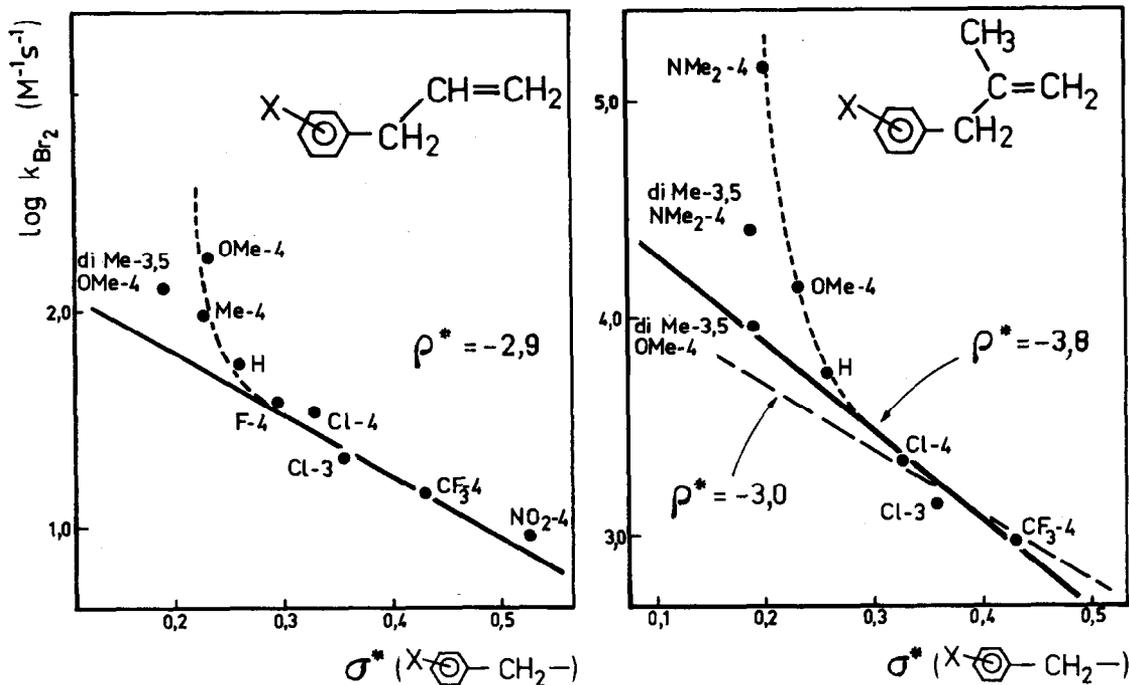


Fig.1 - Influence du substituant X sur les constantes de vitesse de bromation k_{Br_2} (méthanol, 25°C) des aryl-3 propènes **1** et des aryl-3 méthyl-2 propènes **2**.⁵

Pour renforcer ces observations sur l'intervention d'un effet de résonance directe, nous avons étudié la répercussion, pour X = NMe₂ et pour X = OMe, de l'inhibition stérique à la résonance. Pour X = NMe₂, l'introduction de deux groupes méthyle en positions 3 et 5 provoque une réduction de la constante de vitesse par un facteur supérieur à 5. Pour X = OMe, un phénomène analogue est observé, mais à un degré moindre.

Il est à noter qu'en série allylique **1**, l'inhibition stérique à la résonance, pour X = OMe, est insuffisante pour supprimer totalement la voie de l'ion phénonium. Au contraire, en série méthylallylique **2**, le point représentatif du méthylallyl-4 diméthyl-2,6 anisole est apparemment ramené sur la droite correspondant à la voie normale. Cependant, une grande incertitude subsiste sur la pente ρ^* ; comme pour la série **2**, et comme il est suggéré sur la Figure 1, une valeur voisine de -3 nous paraît plus probable. Ceci revient à admettre que, déjà pour X = H, une certaine assistance intervient en série méthylallylique, et que l'inhibition stérique à l'assistance est sensiblement la même pour les deux séries de composés.

Ces résultats montrent clairement que, d'une façon générale, la formation de produits "anormaux" dans la bromation d'oléfines, pour lesquelles il y a possibilité d'assistance par un groupe voisin, doit correspondre à un mécanisme du type (b). Un mécanisme du type (a), comme

celui suggéré récemment sans preuve cinétique dans ce journal par Mc Manus et Hames pour la bromation du trans N-cinnamyl p-nitrobenzamide (cyclisation après la formation d'un ion benzylique ouvert)⁶ nous paraît exclu.

Notes et Références

1. J.E. Dubois, J. Toullec et D. Faïn, Tetrahedron Letters, 4859 (1973).
2. J.E. Dubois et E. Bienvenüe-Goetz, Bull.Soc.Chim.Fr., 2094 (1968). Voir aussi : J. Shorter, Advances in Linear Free Energy Relationships, Ed. par N.B. Chapman et J. Shorter, Plenum Press, Londres et New-York, 87 (1972).
3. Une telle attitude a été adoptée dans l'étude des réactions de solvolysse pour séparer la constante relative à la voie normale de celle correspondant au passage par un ion phénonium. Voir par exemple : C.J. Lancelot, D.J. Cram et P.v.R. Schleyer, Carbonium Ions, vol. III, Ed. par G.A. Olah et P.v.R. Schleyer, Wiley-Interscience, New-York, 1347 (1972).
4. k_{Br_2} est obtenu à partir des constantes de vitesse expérimentales à différentes concentrations de bromure de sodium, par extrapolation à $[Br^-] = 0$.
5. Comme ref.3, les paramètres σ^* ont été calculés à partir des constantes d'acidité des acides arylacétiques correspondants, sauf pour X = p-Me₂ pour lequel nous avons utilisé la relation

$$\sigma^*_{(XC_6H_4CH_2-)} = (0,56/1,72) \sigma^n_{(X)} + \sigma^*_{(C_6H_5CH_2-)}$$

(C.D. Ritchie et W.F. Sager, Progress in Physical Organic Chemistry, 2, 332 (1964)).

Pour les groupes diméthylamino-4 diméthyl-3,5 benzyle et méthoxy-4 diméthyl-3,5 benzyle, les paramètres σ^* ont été évalués en tenant compte de l'inhibition stérique à la résonance entre les substituants diméthylamino ou méthoxy et le noyau aromatique.

6. S.P. Mc Manus et R.A. Hames, Tetrahedron Letters, 4549 (1973).