

EVIDENCE CINETIQUE D'UN CHANGEMENT DE MECANISME ENTRE LA BROMATION
DES CYCLOALCENES C₅, C₆ ET CELLE DU CYCLOOCTENE-CIS DANS LE METHANOL.

J.E. Dubois[†] et P. Fresnet

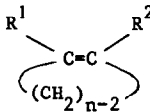
Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de PARIS VII, associé au
C.N.R.S. , 1, rue Guy de la Brosse , 75005 - PARIS - France .

(Received in France 10 May 1974; received in UK for publication 13 May 1974)

La réactivité des cycloalcènes C₅, C₆, C₈-cis vis à vis de nombreux réactifs (1) augmente de façon significative avec l'énergie de tension du cycle définie par la séquence : C₈ > C₅ > C₆ (2). Cependant, pour la bromation, nous constatons ici que si cet ordre est confirmé pour les cycloalcènes C₅ et C₆, la réactivité du cyclooctène-cis est apparemment beaucoup trop faible : C₅ > C₆ >> C₈-cis (TABLEAU I). Pour expliquer cette réactivité inattendue du cyclooctène-cis vis à vis du brome, nous avons pensé comparer la distribution de charge des états de transition de la bromation des cycloalcènes C₅, C₆ et C₈-cis. Dans ce but, nous avons recouru aux corrélations réactivité-structure établies pour ces cycloalcènes substitués en positions 1 et 2 par des groupes alcoyles Rⁱ peu encombrants.

TABLEAU I

Constantes de vitesse k_{Br₂} pour la bromation des dialcoyles-1,2
cycloalcènes C_n dans le méthanol à 25°. (3)

|  | | 10 ⁻⁵ k _{Br₂} M ⁻¹ min ⁻¹ | | |
|---|----------------|--|------|------|
| R ¹ | R ² | n=5 | n=6 | n=8 |
| H | H | 37,5 | 6,84 | 0,73 |
| Me | H | | 214 | 235 |
| Et | H | 3130 | 271 | |
| Me | Me | 17300 | 2080 | 730 |

Alors que la réactivité des dialcoyles-1,2 cycloalcènes croît dans chaque série avec l'effet électrodonneur des substituants R^i , cette augmentation n'est pas identique pour les cycloalcènes C_5 , C_6 et les cyclooctènes. Ceci est mis en évidence par la représentation, Figure 1a, de $\log k_{Br_2}$ en fonction de la somme des constantes polaires $\Sigma\sigma_{R^i}^*$ des groupes alcoyles R^i (4). On constate, pour les cycloalcènes où $n=5$ et $n=6$, que l'effet polaire des substituants est approximativement additif, ce qui se traduit par l'existence de relations d'énergie libre linéaires : $\log(k_{Br_2})_{C_n} = \rho_{C_n}^* \Sigma\sigma_{R^i}^* + \log(k_{Br_2})_0$ dans lesquelles la constante polaire de bromation $\rho_{C_n}^*$ a une valeur sensiblement identique dans les deux séries de cycloalcènes : $\rho_{C_n}^* = -2,8 \pm 0,2$ ($n = 5$ et 6). Pour les cyclooctènes, la relation d'énergie libre n'est plus linéaire. La valeur de la constante polaire de bromation estimée à partir des deux points représentatifs du cyclooctène-cis et du Me-1 cyclooctène serait de $-5,1$ (droite I figure 1a).

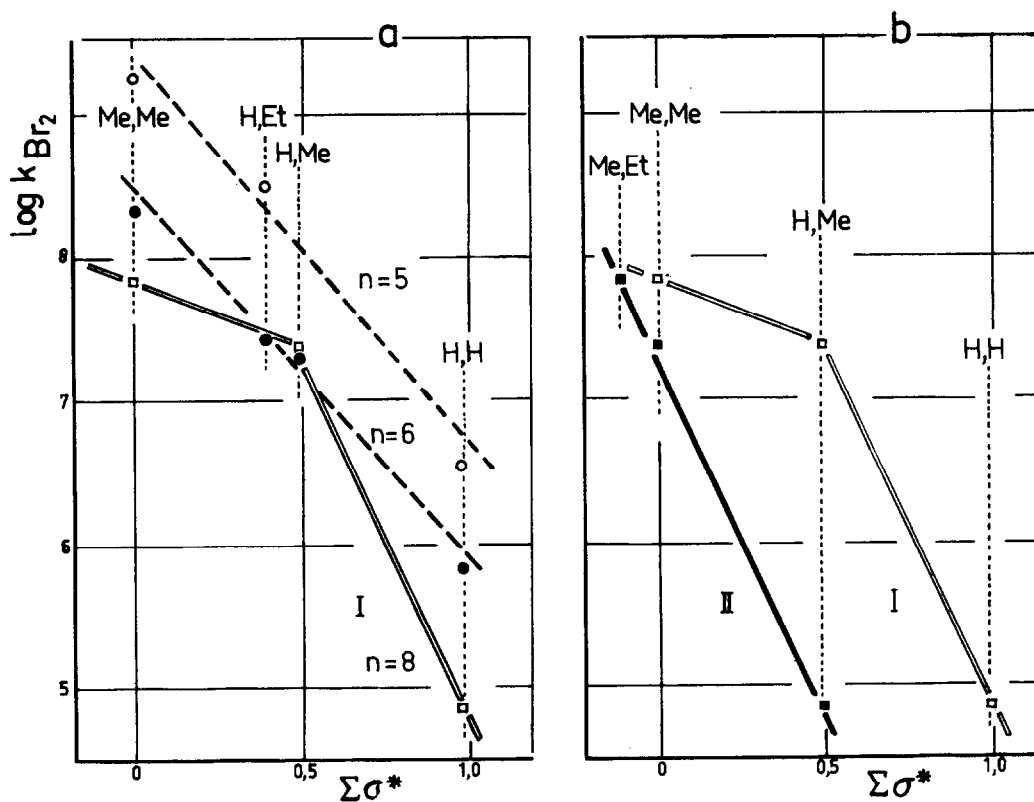
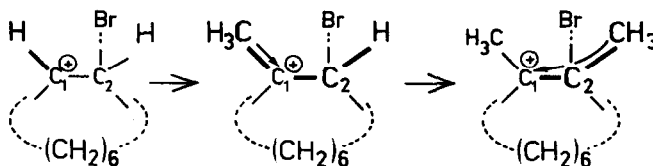


Figure 1 : Relations d'énergie libre, linéaires, dans l'hypothèse : (a) d'un ion bromonium pour les cycloalcènes C_5 et C_6 ; (b) d'un ion α -bromocarbonium pour les cyclooctènes C_8 (droite II).

A partir de ces corrélations, on peut avancer que la charge développée dans l'état de transition se répartit de façon sensiblement égale sur les deux carbones éthyléniques pour les cycloalcènes C₅ et C₆, et de fait, sur un seul de ces carbones pour les cyclooctènes. De plus, la densité de charge localisée sur ces mêmes carbones mesurée par ρ^* est moins élevée dans le cas des cycloalcènes C₅ et C₆ que dans celui des cyclooctènes. Les états de transition possédant de telles distributions de charge seraient donc du type bromonium (5) pour les cycloalcènes C₅ et C₆, et α -bromocarbonium pour les cyclooctènes. Cette interprétation à partir de données cinétiques est en accord avec les données stéréochimiques connues sur la bromation des cycloalcènes : addition du brome trans sur les cycloalcènes C₅ et C₆ (6-7), et cis sur le cyclooctène-cis (6).

Notons, pour des raisons d'asymétrie de charge, que l'effet d'un groupe méthyle (ou d'un hydrogène) n'est pas équivalent pour les deux carbones de la double liaison cycloocténique. Dans le schéma ci-dessous, on voit, par rapport à la charge positive, que la première substi-



tution par un méthyle implique le remplacement d'un hydrogène par un méthyle, alors que la seconde équivaut au remplacement d'un méthyle par un éthyle. Cette observation exprimée en termes de σ^* conduit à une droite de corrélation II translatée par rapport à la droite I (figure 1b). Cette droite, dont la pente est égale à -5,0, rassemble bien les trois cyclooctènes étudiés. Ceci confirme la valeur de la constante polaire définie précédemment par le cyclooctène-cis et le Me-1 cyclooctène et renforce l'interprétation d'un carbocation comme intermédiaire dans la bromation des cyclooctènes. L'instabilité de cet ion par rapport à l'ion bromonium (8) permet de mieux comprendre l'inertie apparente du cyclooctène-cis vis à vis du brome dans la série des cycloalcènes étudiés.

NOTES ET REFERENCES

- (1) Von G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Fritzkow, M. Röllig, L. Winguth, P. Dietrich, C.E. Döring, H.G. Hauthal et A. Wiedenhöft, J.Prakt.Chem., 311, 238 (1969).
- (2) N.L. Allinger et J.T. Sprague, J.Amer.Chem.Soc., 94, 5734, (1972).
- (3) Les constantes de vitesse k_{Br_2} sont obtenues à partir de l'expression globale

$$k_{obs} = (k_{Br_2} + K k_{Br_3^-} [Br^-]) / (1 + K [Br^-]) \quad [P.D. Bartlett et D.S. Tarbell, J.Amer.Chem.Soc., 58, 466, (1936)] \text{ par extrapolation à } [Br^-] = 0 \text{ de valeurs de } k_{obs} \text{ mesurées à plusieurs}$$

concentrations d'ions bromure ($\text{Br}_2 + \text{Br}_3^- \xrightleftharpoons{K} \text{Br}_3^-$). Les méthodes cinétiques ont été décrites précédemment et sont précises à $\pm 4\%$ [J.E. Dubois et Coll., C.R.Acad., 255C, 1104, (1962) ; J. Electroanal.Chem., 8, 359, (1964) ; J.Chim.Phys., 856, (1965)] .

- (4) R.W. Taft Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S. Newman edit., John Wiley, New York, 1956, chap.13.
- (5) I. Roberts et G.E. Kimball, J.Amer.Chem.Soc., 59, 947, (1937).
- (6) R. Braidy, Ann.Chim.Fr., 2, 289, (1967).
- (7) (a) S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc., 64, 2792, (1942) ; (b) E.L. Eliel et R.G. Haber, J.Org.Chem., 24, 143, (1959); (c) G.H. Alt et D.H.R. Barton, J.Chem.Soc., 4284, (1954) ; (d) C.L. Stevens et J.A. Valicenti, J.Amer.Chem.Soc., 87, 838, (1965).
- (8) S. Winstein, E. Grunwald et L.L. Ingraham, J.Amer.Chem.Soc., 70, 821, (1948).