

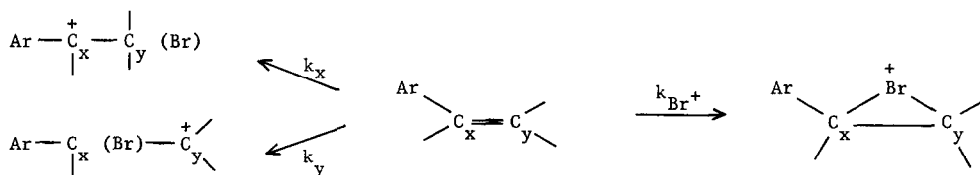
INTERMEDIAIRES  $\alpha$ -ARYL CARBONIUM DANS LA BROMATION DES STYRENES ET DES TRANS  $\beta$ -METHYL STYRENES

par Marie-Françoise Ruasse et Jacques-Emile 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 20 October 1975; received in UK for publication 4 November 1975)

On admet que les intermédiaires de la bromation des styrènes,  $X-C_6H_4-CH=CH_2$ , sont les cations  $X-C_6H_4-\overset{+}{C}H-CH_2Br$  où la participation du brome est négligeable (1). Le caractère  $\alpha$ -aryl carbonium de cet ion semble conservé même quand le cycle aromatique est substitué par un groupe électro-attracteur désactivant comme un  $p-NO_2$ . Ce résultat est plutôt surprenant (2) car on attendrait que l'influence déstabilisatrice du cycle aromatique soit minimisée par formation d'un ion bromonium selon le schéma à plusieurs voies ( $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_{Br^+}$ ) de la bromation d'une oléfine (3) à substituant aromatique



L'exclusivité de la voie  $k_x$  (4), même quand  $X=p-NO_2$ , est basée (1) sur la linéarité de la relation  $\rho\sigma^+$ , c'est-à-dire sur le parallélisme entre la bromation du styrène et la solvolysse du chlorure de tert-cumyle (5). L'identité de l'effet cinétique du substituant tend à montrer que la charge de l'intermédiaire est située dans les deux réactions sur le carbone juxta-nucléaire,  $Ar-CH-CH_2Br$  ou  $Ar-C^+-Me_2$ . Cependant l'apparition en faible proportion de la voie  $k_{Br^+}$  dans la bromation des styrènes à substituants attracteurs peut ne pas entraîner de déviations importantes (6) à la relation  $\rho\sigma^+$ . Par exemple, une intervention de cette voie susceptible de doubler la constante de vitesse expérimentale,  $k_{exp} = k_x + k_{Br^+} = 2 k_x$ , par rapport à la constante de vitesse  $k_x$  prévue, n'entraînerait sur  $\log k_x$  qu'une erreur de 0,3 u 1 en réalité bien minime comparée à l'amplitude (6 u 1) du domaine étudié (1c). Ainsi la linéarité de la relation  $\rho\sigma^+$ , satisfaisante en apparence, n'est pas a priori un critère de l'unicité du mécanisme de la bromation des styrènes.

Pour déceler et estimer sans ambiguïté les voies bromonium ( $k_{Br^+}$ ) et  $\beta$ -carbonium ( $k_y$ ) compétitives éventuellement de la voie majoritaire  $k_x$ , nous avons étudié les effets cinétiques de substituants X sur le trans  $\beta$ -Me styrène (7),  $X-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ . En effet, le groupe méthyle favorise l'intervention de la voie  $k_{Br^+}$  par stabilisation de l'ion bromonium, intermédiaire du mécanisme à maximiser.

Les constantes de vitesse de bromation  $k_g$  de 8 trans  $\beta$ -méthyl styrènes mesurées dans le méthanol à 0.2M NaBr et à 25° sont rassemblées dans le tableau I. L'effet de la concentration des ions bromure a été déterminé pour 3 de ces composés (N° 1, 5 et 7) pour isoler les constantes élémentaires  $k_{Br_2}$  et  $k_{Br_3^-}$  relatives aux deux agents bromants  $Br_2$  et  $Br_3^-$  en présence (8). Les rapports Q, ( $k_{Br_2}/k_{Br_3^-}$ ), sont nettement supérieurs à la limite (Q = 16) au-dessus de laquelle les variations de  $\log k_g$  suivent celles de  $\log k_{Br_2}$  seulement. De plus, pour ces trois composés, une excellente relation linéaire relie  $\log k_g$  à  $\log k_{Br_2}$  :  $\log k_g = 0.95 \log k_{Br_2} - 0.96$  (R = 0.9998 et s = 0.040). Par ailleurs, il existe une relation de même type pour les styrènes (9) :  $\log k_g = 0.95 \log k_{Br_2} - 1.09$  (R = 0.9998 et s = 0.012). La similitude des deux relations permet la comparaison directe des effets sur les constantes de vitesse  $k_g$ .

TABLEAU I

COMPARAISON DES VITESSES DE BROMATION DES STYRENES ET DES TRANS  $\beta$ -METHYLSTYRENES

N°	X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\sigma^+$	k <sub>g</sub> <sup>b)</sup>	trs-X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-Me k <sub>Br<sub>2</sub></sub>	Q	$\Delta$ <sup>c)</sup>	X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup> k <sub>g</sub> <sup>b)</sup>	k <sub><math>\beta</math>-Me</sub> /k <sub>H</sub>
1	p-OH	-0.92	4.84 10 <sup>7</sup>	1.17 10 <sup>9</sup>	67			
2	p-OMe	-0.78	7.90 10 <sup>6</sup>			0.03	6.40 10 <sup>6</sup>	1,2
3	p-Me	-0.31	1.13 10 <sup>5</sup>			0.04	6.43 10 <sup>4</sup>	1,7
4	m-Me	-0.07	2.20 10 <sup>4</sup>			0.03	9.53 10 <sup>3</sup>	2,3
5	H	0.00	1.01 10 <sup>4</sup>	1.94 10 <sup>5</sup>	39	0.04	4.03 10 <sup>3</sup>	2,5
6	p-Br	+0.15	1.87 10 <sup>3</sup>			0.06	8.51 10 <sup>2</sup>	2,1
7	m-CF <sub>3</sub>	+0.52	1.64 10 <sup>2</sup>	2.01 10 <sup>3</sup>	18	0.06	4.47 10	3,7
8	p-NO <sub>2</sub>	+0.79	18			0.02	5.2	3,5
9	$\alpha$ -Me styrène <sup>d)</sup>		4.06 10 <sup>5</sup>				k <sub><math>\alpha</math>-Me</sub> /k <sub>H</sub> = 100	

a) Données de la référence 1c. b)  $k_g$  en l mole<sup>-1</sup>mn<sup>-1</sup> mesurées dans le méthanol à 0.2M NaBr à 25°, à 3% près en moyenne, par les méthodes expérimentales décrites par J.E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, J Electroanal.Chem., 8, 359 (1964) et J.E. Dubois, R. Uzan et P. Alcais, Bull.Soc.Chim Fr, 617 (1968) c)  $\Delta = \log k_{calc} - \log k_{exp}$  où  $\log k_{calc}$  est calculé par la relation 1. d) E. Bienvenue-Coetz et J.E. Dubois, J.Org Chem., 40, 221 (1975).

De ces résultats, il ressort les trois points suivants

1°) Le rapport  $k_{\beta-Me}/k_H$  est faible, il passe de 1,2 à 3,5 lorsque le pouvoir stabilisateur du cycle diminue jusqu'à p-NO<sub>2</sub>. Dans la mesure où l'effet du méthyle est proportionnel à l'importance

de la charge développée sur le site auquel il est rattaché (10), la valeur de 3.5 signifie-t-elle l'apparition d'une charge en  $C_\beta$  quand le substituant est attracteur ? L'effet mesuré pour un méthyle en position  $\alpha$  sur le styrène non substitué (n° 9, Tableau I) c'est-à-dire directement rattaché au carbone porteur de la charge est nettement supérieur à l'effet maximum observé ici 100 par rapport à 3.5. Donc, la charge portée par le carbone  $C_\beta$  est faible, sinon nulle, même quand X est attracteur

De même l'effet d'un méthyle sur l'un ou l'autre des carbones oléfiniques d'un alcène dont l'intermédiaire de bromation est un ion bromonium, est toujours largement supérieur à celui mesuré ici  $k_{Me}/k_H = 40$  à 60 selon l'alcène choisi (11). On ne peut donc pas supposer, comme l'ont admis Yates et Coll (1b) pour les styrènes à substituants attracteurs, l'intervention d'ions à charge délocalisée entre  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$  et le brome.

2°) Il existe une relation strictement linéaire entre les réactivités des styrènes et celles des  $\beta$ -Me styrènes.

$$\underline{1} \quad \log k_{\beta\text{-Me St}} = 0.93 \log k_{St} + 0.61$$

(R = 0.9997, s = 0.0025)

Alors que les écarts à la linéarité des relations  $\rho\sigma^+$  vont jusqu'à 0.25 u.l., la valeur des déviations  $\Delta$  (Tableau I) reste assez minime pour justifier une comparaison précise des réactivités. La linéarité de cette relation montre que les substituants X ont une action identique dans les deux systèmes, même quand X est attracteur. S'il y a pour X attracteur intervention de la voie  $k_{Br^+}$  avec des effets de substituants très différents (12) de ceux de la voie  $k_X$ , l'existence de la relation 1 nous conduirait à conclure à une contribution relative des voies  $k_X$  et  $k_{Br^+}$  identique pour les styrènes et les  $\beta$ -Me styrènes. Or, ceci est invraisemblable puisque le groupe méthyle influe sur la stabilité de l'ion issu de  $k_{Br^+}$  beaucoup plus que sur celle de l'intermédiaire de la voie  $k_X$ . L'identité des effets de X sur les deux séries montre donc que l'interven-



tion de la voie bromonium  $k_{Br^+}$  ne peut être que très faible

3°) La valeur de  $\rho$  de la relation  $\rho\sigma^+$  des styrènes est de -3.81 dans le méthanol (1c). L'existence de la relation 1 implique une valeur de  $\rho$  de -3.54 pour les trans  $\beta$ -Me styrènes. Cet abaissement de  $\rho$  ne traduit en fait que la légère variation du rapport  $k_{\beta\text{-Me}}/k_H$  qui, comme nous l'avons vu dans les points 1 et 2, ne saurait être attribuée à un changement de structure de carbonium vers bromonium au niveau de l'état de transition.

En conclusion, nos résultats excluent l'intervention significative d'une voie bromonium ou  $\beta$ -carbonium dans la bromation des styrènes et ceci en opposition avec certaines hypothèses avancées précédemment (1b) L'intermédiaire de la bromation des styrènes reste donc un ion  $\alpha$ -aryl carbonium tout le long de la population des substituants étudiés (de p-OMe à p-NO<sub>2</sub>). Pour expliquer l'abaissement de  $\rho$  observé quand on substitue par un méthyle la position  $\beta$  du styrène, plusieurs hypothèses peuvent être proposées portant notamment sur une certaine "saturation" (13) de la charge par le méthyle donneur Des études sur des modèles plus généraux sont en cours pour estimer l'importance de ce facteur.

- (1) a) J.E. Dubois et A. Schwarcz, Tet Let , 2167 (1964) , b) K Yates et J.H Rolston, J Amer.Chem Soc , 91, 1483 (1969) , c) M Ropars, Thèse CNRS, N° A02640, Paris (1968).
- (2) Dans la solvolysse des tosylates d'éthyle  $\beta$ -arylés, l'assistance par le solvant l'emporte sur l'assistance par le cycle aromatique quand il est substitué par un groupe attracteur (J.M. Harris, F L Schadt et P. von R Schleyer, J Amer.Chem.Soc , 91, 7508 (1969). En bromation, l'assistance par le solvant n'existe pas (M.F. Ruasse et J E Dubois, J.Amer Chem Soc , 97, 1977 (1975), mais l'assistance par le brome pourrait jouer le même rôle
- (3) M.F. Ruasse et J.E. Dubois, J.Org Chem., 39, 2441 (1974). Pour les styrènes, l'intervention de la voie  $k_y$  semble peu vraisemblable car elle conduirait à l'ion primaire  $\text{ArCHBr-CH}_2^+$
- (4) Les indices x et y du schéma général correspondent aux positions  $\alpha$  et  $\beta$  du styrène.
- (5) H.C. Brown et Y Okamoto, J.Amer.Chem.Soc., 79, 1913 (1957)
- (6) C.J. Lancelot et P. von R Schleyer, J Amer.Chem Soc , 91, 4291 (1969).
- (7) La position trans a été choisie de préférence à la position cis les effets stériques supplémentaires introduits par le groupe méthyle sont alors les plus faibles K Yates et R.S McDonald, J.Org Chem , 38, 2465 (1973)
- (8) E. Bienvenue-Goëtz et J.E. Dubois, Bull.Soc.Chim Fr., 2089 (1968) , J.E. Dubois et X.Q. Huynh, *ibid* , 1436 (1968).
- (9) M. de Ficquelmont, Thèse de Doctorat, CNRS N° A08355, Paris 1973.
- (10) P. von R Schleyer, J.L. Fry et C.J Lancelot, J.Amer.Chem.Soc., 93, 2538 (1971).
- (11) J E. Dubois, J. Toullec et G Barbier, Tet Let., 4485 (1970).
- (12) Les résultats sur le stilbène (3) montrent que la constante de réaction  $\rho$  de la voie  $k_{\text{Br}^+}$  est de -1.0 quand celle de la voie  $k_x$  est de -5.0.
- (13) A.F. Hegarty, J.S. Lomas, W V. Wright, E.D. Bergmann et J.E. Dubois, J.Org Chem., 37, 2222 (1972)