

INTERVENTION D'UN ION CHLORO-3 PROPYLENE ARENIUM DANS L'INTERCONVERSION
DES ARYL-3 DICHLORO-1,2 PROPANES ET ARYL-2 DICHLORO-1,3 PROPANES
(ARYL = PHENYL OU PARAMETHOXYPHENYL)

*
par D. Faïn et J.E. Dubois

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

(Received in France 21 November 1977; received in UK for publication 10 January 1978)

Les ions benzénium (phénomonium) ont fait l'objet de nombreux travaux ; des ions éthylène arénium et propylène arénium ont été proposés comme intermédiaires de la solvolysé des tosylates d'aryl-2 éthyle, d'aryl-1 propyle-2 et d'aryl-2 propyle^{1,2,3,4}. Dans un autre domaine, celui de l'addition électrophile, nous avons interprété des phénomènes d'assistance en proposant pour la première fois un ion bromo-3 propylène arénium comme intermédiaire⁵. On rend ainsi compte de la présence dans les produits de la bromation de l'allyl-4 anisole (1, X = p.OMe) et de l'allylbenzène (1, X = H) d'un produit réarrangé 3 (aryl-2 dibromo-1,3 propane) à côté du dihalogéné vicinal habituel 2. Nous avons constaté depuis en chloration les mêmes tendances quant à la formation de produits d'addition normaux et transposés. Les différentes possibilités de chemins réactionnels pour ces réactions d'halogénéation sont indiquées sur la figure 1 (flèches en traits gras).

Si ce schéma rend bien compte des phénomènes d'assistance, tant sur le plan cinétique⁶ que sur celui de l'existence de produits transposés, l'attribution de l'importance de la voie par l'ion arénium vis-à-vis de celle par l'ion halonium est un problème de grand intérêt qui impose la recherche d'autres informations cinétiques et thermodynamiques.

Il nous a paru essentiel d'étudier l'équilibre dynamique des produits 2 et 3, et de préciser le rôle de l'intermédiaire arénium I dans son mécanisme, compte-tenu de l'existence de l'ion halonium II. Le schéma de cette réaction est repris dans la figure 1, où les nouvelles transformations envisagées sont ajoutées (en traits fins).

L'équilibration des produits dihalogénés chlorés, très peu réactifs en substitution nucléophile, est conduite au moyen d'un acide de Lewis efficace, SbCl_4 , et effectuée sur les composés à substituants X = H et X = p.OMe. En effet, si l'ion I est impliqué dans l'étape lente de la réaction, la présence sur le noyau aromatique d'un groupement très électrodonneur tel que p.OMe se traduira par une augmentation considérable de la réactivité. Cette substitution exercera une influence négligeable si l'étape déterminante est celle de l'ion halonium, en raison de l'éloignement des substituants à la charge positive.

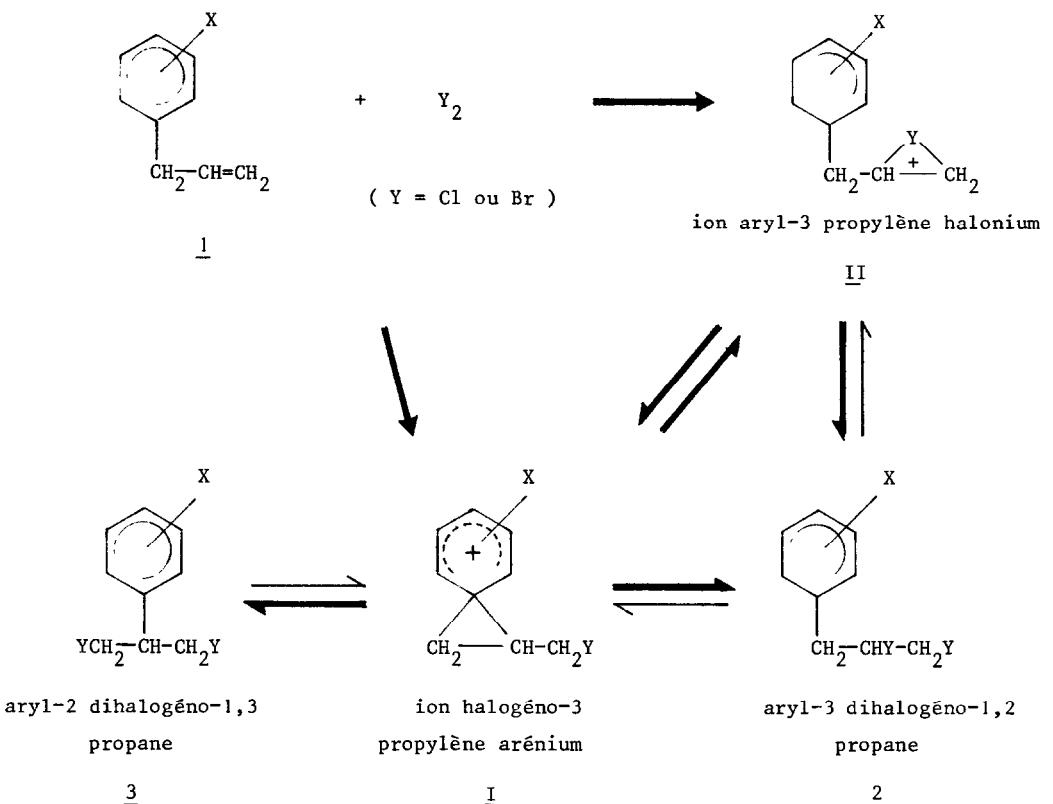


Figure 1.- Ce schéma rassemble l'halogénéation de 1 en milieu CHCl_3 , où 2 et 3 sont inertes, et l'interconversion de 2 et 3 en milieu SnCl_4 .

A 140°C , en solution dans SnCl_4 (5% en volume), chacun des composés 2 et 3 ($\text{X} = \text{H}$ et $\text{X} = \text{p.OMe}$, $\text{Y} = \text{Cl}$) évolue vers un mélange en équilibre dont la composition est donnée dans le tableau I ci-dessous.^{7,8}

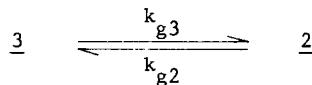
TABLEAU I

Equilibration des aryl-3 dichloro-1,2 propanes 2 et aryl-2 dichloro-1,3 propanes 3.

Composé de départ			Composition du mélange à l'équilibre (mole %)		$K = \frac{(\underline{3})}{(\underline{2})}$ équilibre
	X	Y	<u>2</u>	<u>3</u>	
<u>2</u> ou <u>3</u>	H	Cl	90,6	9,4	0,104
<u>2</u> ou <u>3</u>	p.OMe	Cl	89,7	10,3	0,115

On constate que la constante d'équilibre K n'est pas modifiée par la présence du substituant p.OMe sur le noyau aromatique.

Dans les mêmes conditions de température et de solvant, l'évolution cinétique des produits dihalogénés symétriques 3 ($X = H, Y = Cl$) et 3 ($X = p.OMe, Y = Cl$) vers l'équilibre thermodynamique a été suivie en vue de déterminer la somme des constantes de vitesse globales k_{g2} et k_{g3} du système :



Cette étude met en évidence un ordre un par rapport au substrat et permet le calcul des constantes de vitesse k_{g2} et k_{g3} dont on connaît (expérimentalement) la somme et le rapport (Tableau II).

TABLEAU II
Constantes globales de vitesse d'interconversion des aryl-3 dichloro-1,2 propanes 2 et aryl-2 dichloro-1,3 propanes 3

X	Y	$k_{g2} (s^{-1})$	$k_{g3} (s^{-1})$
H	Cl	$7,35 \cdot 10^{-7}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$
p.OMe	Cl	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$

L'influence du substituant aromatique sur les constantes k_{g2} et k_{g3} se révèle être considérable, ce qui serait conforme à une intervention privilégiée de l'ion arénium. Dans ces conditions, l'étape déterminante étant celle de l'ion arénium, on peut comparer nos résultats de substitution nucléophile à ceux obtenus par Schleyer et coll. sur la solvolysé des tosylates d'alkyle β -arylés (Tableau III) via un ion similaire (benzénium).⁹

TABLEAU III
Influence cinétique d'un groupe p.OMe sur les vitesses apparentes de réactions impliquant un ion benzénium

Substrat	Conditions	Réactivité relative p.OMe/H	Référence
Tosylates d'aryl-2 éthyle	AcOH, 115°C	72,6	2
Tosylates d'aryl-1 propyle-2	AcOH, 100°C HCO_2H , 75°C	30,0 39,6	3 3
Tosylates d'aryl-2 propyle	80% EtOH, 75°C	68,5	4
<u>2</u> ($Y = Cl$) <u>2</u> ($Y = Cl$)	$SnCl_4$, 140°C $SnCl_4$, 140°C	295 (543)* 326 (606)*	ce travail ce travail

* Réactivité relative à 100°C, obtenue par le calcul.

Il ressort de cette comparaison que l'effet de structure que nous signalons ici est très supérieur à ceux rapportés pour des réactions voisines par ion benzénium non halogéné. Pour des conditions de température comparables, il est de 7 à 20 fois plus important. En admettant des états de transition proches des intermédiaires, pratique courante en solvolysé, on peut chiffrer la stabilisation apportée à l'ion chloro-3 propylène (méthoxy-4 benzénium) par l'intervention du substituant p.OMe à environ 4,7 kcal. Cette valeur est particulièrement élevée par rapport aux contributions de structure sur les ions arénium usuels. Ceci démontre que la présence de l'halogène dans l'ion accroît la charge des centres cationiques et provoque un effet plus marqué du groupe méthoxy, dû à une assistance plus grande du groupe aryle. L'existence de l'ion bromo-3 propylène arénium que nous avons proposé pour interpréter nos résultats en addition électrophile est confirmée par cette étude de réarrangement par substitution nucléophile.

NOTES ET REFERENCES

1. A.F. Diaz, S. Winstein, J.amer.chem.Soc., 91, 4300 (1969) et références qui y sont citées.
2. J.M. Harris, F.L. Schadt, P.v.R. Schleyer, C.J. Lancelot, J.amer.chem.Soc., 91, 7508 (1969)
3. C.J. Lancelot, P.v.R. Schleyer, J.amer.chem.Soc., 91, 4291 (1969).
4. D.J. Raber, J.M. Harris, P.v.R. Schleyer, J.amer.chem.Soc., 93, 4829 (1971).
5. J.E. Dubois, J. Toullec et D. Faïn, Tetrahedron Letters, 4859 (1973).
6. D. Faïn, J. Toullec et J.E. Dubois, Tetrahedron Letters, 1725 (1974).
7. Les substrats sont stables dans ces conditions. En particulier, il n'apparaît pas de produits d'élimination. Les analyses sont faites par C.P.V. après élimination de SnCl_4 .
8. Pour un usage antérieur du tétrachlorure d'étain comme milieu ionisant, se reporter aux articles et ouvrages suivants :
P. Pfeiffer et B. Eistert, J.prakt.Chem., 124, 168 (1930).
P. Pfeiffer et W. Praetorius, J.prakt.Chem., 137, 27 (1933).
M.F.A. Dove, D.B. Sowerby, Halogen Chemistry, V. Gutmann, Ed., Academic Press, London, Volume I, 1967, p. 116.
9. Afin de pouvoir rapprocher nos résultats en milieu SnCl_4 , sur lequel on dispose de peu de renseignements, de ceux obtenus dans les solvants usuels, le plus souvent avec un groupe partant de type tosylate, nous avons comparé des réactivités relatives. En effet, la solvatation de l'état de transition se fait essentiellement sur la "partie anionique" de celui-ci ; elle doit être approximativement la même pour deux produits d'une même série dans le même solvant, et son influence est vraisemblablement éliminée quand on forme la réactivité relative.