

# INTERMEDIAIRES ARYL CARBONIUM EN BROMATION. NIVELLEMENT DE LA CONTRIBUTION D'UN CYCLE AROMATIQUE PAR LES SUBSTITUANTS DONNEURS DE L'ION CARBONIUM $\text{Ar}-\text{C}^+(\text{R}')-\text{R}''$

J. E. DUBOIS,\* M. F. RUASSE et A. ARGILE

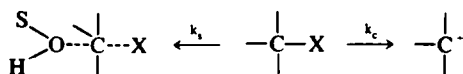
Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse,  
75005-Paris, France

(Received in France 20 February 1975; Received in the UK for publication 9 June 1975)

**Résumé**—La bromation des *trans*  $\alpha$ -méthyl stilbènes,  $\text{Ar}(\text{Me})-\text{C}=\text{CHPh}$ , est étudiée comme modèle de réaction à intermédiaire carbonium pour la mesure directe et sur une grande échelle de réactivité de  $\rho$ , sensibilité d'une bromation à l'effet d'un cycle aromatique. Malgré la linéarité de la relation  $\rho\sigma^+$ , la valeur réelle de  $\rho$ ,  $-4.87$ , est obtenue par un traitement de Yukawa-Tsuno que justifie l'absence de coplanarité du cycle et du carbocation. L'effet des substituants du cycle aromatique diminue lorsqu'on passe des stilbènes  $\rho = -5.05$ , aux  $\alpha$ -méthyl stilbènes,  $\rho = -4.87$ . Des atténuations similaires de  $\rho$  sont observées en solvolysé, en protonation et en substitution aromatique électrophile. On en conclut que la diminution de  $\rho$  par augmentation du pouvoir donneur de  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  dans le cation  $\text{Ar}-\text{C}^+(\text{R}')-\text{R}''$  est une donnée générale des réactions à intermédiaire carbonium. Deux types d'effet en sont tenus pour responsable: l'accroissement de stabilité de l'intermédiaire et une "saturation" de la stabilisation de la charge par les substituants  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$ . La variation de  $\rho$  avec la structure des substituants est analysée.

**Abstract**—The bromination of *trans*  $\alpha$ -methyl stilbenes,  $\text{Ar}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ , is studied as a model of reactions with carbonium ion intermediates. Direct measurement of  $\rho$ , the sensitivity of bromination to the effect of substituents in an aromatic ring over a wide range of reactivity, is possible. Despite the linearity of the  $\rho\sigma^+$  relationship, the real value of  $\rho$ ,  $-4.87$ , is only obtained by a Yukawa-Tsuno treatment which is justified by the absence of coplanarity in the aromatic ring and the carbonium ion. The effect of substituents in the ring decreases on going from the stilbenes,  $\rho = -5.05$ , to the  $\alpha$ -methyl stilbenes,  $\rho = -4.87$ . Similar decreases are observed in solvolysis, protonation and electrophilic aromatic substitution. We conclude that the decrease in  $\rho$ , which occurs when the electron-donating ability of  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$  in the cation  $\text{Ar}-\text{C}^+(\text{R}')-\text{R}''$  is increased, is a general feature of reactions with carbonium ion intermediates. This is attributed to two types of effect: the increase in the stability of the intermediate and "saturation" of charge stabilization by the substituents  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$ . The variation of  $\rho$  with structure of substituents is analysed.

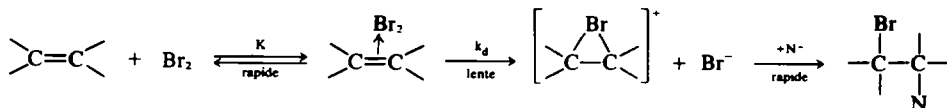
La solvolysé est actuellement le modèle privilégié pour l'étude de la génération et de la réactivité des ions carbonium.<sup>1</sup> Cependant dans le cas des esters ou halogénures secondaires et primaires, l'intervention plus ou moins exclusive d'une voie  $k_2$  assistée par le solvant empêche la mesure directe des paramètres de la voie  $k_1$  qui engendre l'ion carbonium.<sup>2</sup>



Nous avons récemment mis en évidence que l'addition électrophile du brome sur les oléfines est libre d'une telle assistance nucléophile du solvant.<sup>3</sup> Elle pourrait donc être un modèle commode pour l'étude des ions carbonium puisque l'étape déterminante est la formation d'un ion chargé positivement par ionisation de la liaison  $\text{Br}-\text{Br}$  du complexe de transfert de charge brome-oléfine engendré dans une étape rapide.<sup>4</sup>

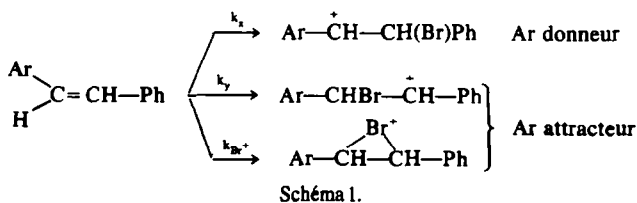
l'intermédiaire: la participation du brome à la stabilisation de la charge engendre généralement des ions bromonium à charge plus ou moins délocalisée entre les carbones oléfiniques et le brome.<sup>5</sup> Cependant, dans le cas des oléfines aromatiques du type  $\text{Ar}(\text{R}_1)-\text{C}=\text{CH}-\text{R}_2$ , l'étape déterminante peut être la formation du seul ion carbonium  $\text{Ar}-\text{C}^+(\text{R}_1)\text{CH}(\text{Br})\text{R}_2$  si les substituants  $\text{Ar}$  et  $\text{R}_1$  sont à eux seuls capables de stabiliser la charge de l'état de transition et éliminer ainsi la participation du brome. Les intermédiaires de bromation des styrènes<sup>6</sup> ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ) et des stilbènes<sup>7</sup> ( $\text{R}_1 = \text{H}$  et  $\text{R}_2 = \text{Ph}$ ) à substituants cycliques électrodonneurs ne sont pas les ions bromonium classiques mais des ions carbonium exempts d'assistance par le brome. Lorsque les substituants du cycle aromatique de ces oléfines deviennent attracteurs c'est-à-dire quand le caractère donneur de  $\text{Ar}$  diminue, la diminution de la stabilisation de la charge par le cycle est compensée par une sollicitation croissante du brome, comme cela a été démontré dans le cas des stilbènes.<sup>7,8</sup> (Schema 1).

En conséquence, les valeurs de  $\rho$  que l'on connaît actuellement pour la bromation, sont soit ambiguës<sup>8</sup> dans le



L'obstacle pour le choix de la bromation comme modèle de réaction à intermédiaire carbonium vient de la nature de

cas des styrènes ( $-4.30$ ) soit calculées indirectement<sup>9</sup> dans le cas des stilbènes ( $-5.05$ ). Or, la comparaison directe



entre bromation et solvolysé n'est possible que si  $\rho$  est défini avec précision.

Le but de ce travail a été d'obtenir directement sur une échelle de réactivité étendue une valeur de  $\rho$ , caractéristique de la susceptibilité d'un centre carbonium vis-à-vis d'un cycle aromatique dans la réaction de bromation. L'oléfine que nous avons choisie pour cette mesure, est le trans  $\alpha$ -méthyl stilbène ( $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{Ph}$ ) puisqu'en augmentant le caractère donneur de  $R_1$  par rapport au stilbène ( $R_1$  passe de H à Me), on pouvait espérer éviter l'intervention progressive des voies  $k_y$  et  $k_{Br^+}$ , même pour des substituants relativement attracteurs.

En conclusion, pour que l'intermédiaire d'une bromation soit un ion carbonium unique, il faut éliminer d'une part la participation du brome (voie  $k_{Br^+}$ ) et d'autre part la possibilité de choix entre les deux carbones oléfiniques dans la création de l'ion intermédiaire (voie  $k_y$ ). La substitution d'un seul carbone oléfinique par des groupes donneurs, capables de stabiliser préférentiellement la charge de l'intermédiaire, devrait permettre d'atteindre cet objectif. Nos connaissances antérieures sur les réactions oléfine-brome nous ont fait choisir les trans  $\alpha$ -méthyl stilbènes comme modèle. Une fois ce choix confirmé par les résultats expérimentaux, nous comparerons les effets de structure mesurés en bromation à ceux obtenus dans d'autres réactions à intermédiaire carbonium pour définir la contribution des substituants à la stabilisation d'une charge positive.

#### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans le Tableau I sont rassemblées les constantes de vitesse de bromation de 10 trans  $\alpha$ -méthyl stilbènes dont les substituants varient de p-hydroxy à p-trifluorométhyl, dans le méthanol additionné de bromure de sodium à 0.2 M et à 25°. Dans ce milieu, deux entités bromantes  $\text{Br}_2$  et  $\text{Br}_3^-$ , reliées entre elles par l'équilibre  $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ , peuvent s'additionner sur l'oléfine. Les constantes élémentaires  $k_{Br_2}$  et  $k_{Br_3^-}$  peuvent être obtenues à partir des constantes de vitesse globales mesurées à plusieurs concentrations en ions bromure par application<sup>10</sup> de la loi  $k_a[1 + K(\text{Br}^-)] = k_{Br_2} + Kk_{Br_3^-}(\text{Br}^-)$ . Il a été montré<sup>10</sup> que le terme cinétique  $k_{Br_3^-}$  peut correspondre à la fois à l'addition de l'ion tribromure et à celle du brome libre assistée par  $\text{Br}^-$ . Du fait de la complexité de la constante  $k_{Br_3^-}$ , les effets de structure doivent en toute rigueur être mesurés sur la constante  $k_{Br_2}$  seule. Cependant  $k_{Br_3^-}$  est généralement beaucoup plus faible que  $k_{Br_2}$  et nous avons montré<sup>11</sup> que les variations de  $k_a$ , constante de vitesse globale, suivent celles de  $k_{Br_2}$  si le rapport  $k_{Br_2}/k_{Br_3^-} = Q$  est supérieur à 16. Nous avons mesuré ces rapports  $Q$  pour le composé le plus réactif (No. 1), le moins réactif (No. 10) et le trans  $\alpha$ -méthyl stilbène lui-même (No. 6); on obtient respectivement 107, 35 et 88. Nous étudierons donc les effets de structure sur la constante de vitesse globale  $k_a$  donnée dans le Tableau I.

#### Relation d'énergie libre et structure de l'intermédiaire

Pour ces méthylstilbènes, une première corrélation linéaire satisfaisante est obtenue entre les réactivités log  $k$  et les  $\sigma^+$  de Brown des substituants aromatiques X.

$$\log k = -4.27 \sigma^+ + 2.95 \quad (R = 0.997, s = 0.048). \quad (1)$$

On sait que pour les stilbènes, la relation entre le

Tableau I. Constantes de vitesse de bromation des trans  $\alpha$ -méthyl stilbènes X-substitués

N°	X	$k^a$	Méthode <sup>b</sup> expérimentale
1	p-OH	$7.35 \times 10^6$	A
2	p-OMe	$1.49 \times 10^6$	A
3	p-Me	$2.23 \times 10^4$	B
4	m-Me	$2.81 \times 10^3$	B
5	p-F	$1.14 \times 10^3$	B
6	H	$9.97 \times 10^2$	B
7	p-Cl	$2.56 \times 10^2$	B
8	m-Cl	$1.93 \times 10$	B
9	m-CF <sub>3</sub>	7.6	B
10	p-CF <sub>3</sub>	1.24	C

<sup>a</sup>  $k$  en  $\text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$  mesuré dans le méthanol à 0.2 M NaBr à 25°

<sup>b</sup> A: couloampérométrie; <sup>36</sup> B: potentiométrie; <sup>37</sup> C: spectrométrie UV<sup>38</sup>

logarithme des constantes de vitesse et les constantes de substituants  $\sigma^+$  n'est pas linéaire et est représentée graphiquement par une courbe à cause de la participation progressive des voies  $k_y$  et  $k_{Br^+}$  (Schéma 1). La linéarité trouvée ici signifie donc que l'intermédiaire de la bromation des stilbènes  $\alpha$ -méthylés reste le même tout au long de la population. La valeur de  $\rho$  est suffisamment élevée pour que l'on attribue sans ambiguïté à cet intermédiaire la structure carbonium: on considère généralement<sup>12</sup> que les  $\rho$  supérieurs à  $|4.0|$  correspondent à des ions carbonium benzyliques.

Comme attendu, l'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone oléfinique des stilbènes suffit à éliminer une contribution significative des voies  $k_y$  et  $k_{Br^+}$ . Le schéma cinétique à voies multiples (Schéma 1) est ainsi simplifié en un schéma à une seule voie (Schéma 2).

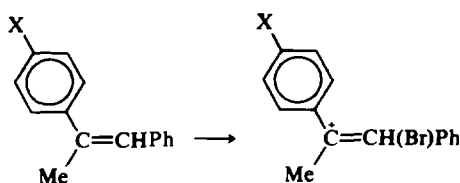


Schéma 2.

Géométrie du trans  $\alpha$ -méthylstilbène et résonance: valeur de  $\rho$

L'introduction d'un groupe méthyle sur la double

liaison d'un stilbène fait pivoter les deux cycles aromatiques en les plaçant hors du plan de la liaison éthylénique.<sup>13</sup> Cette géométrie devrait assez peu varier en passant de l'état de base oléfinique à l'intermédiaire cationique puisque le carbone porteur du cycle reste hybridé  $sp^2$  dans les deux états. Or, une déviation du cycle benzénique par rapport au plan du carbocation atténue les possibilités de résonance entre les substituants et l'ion carbonium. La représentation graphique de la relation  $\log k = f(\sigma^+)$  est alors une courbe dont la concavité est dirigée vers l'axe des  $\sigma^+$ . La linéarité est rétablie par utilisation de la relation de Yukawa-Tsuno,<sup>14</sup>  $\log k/k_0 = \rho(\sigma^0 + r\Delta\sigma^+)$ , qui tient compte d'une transmission incomplète des effets de résonance par le paramètre  $r$  ( $r = 1.00$  pour une transmission identique à celle de la réaction de définition des  $\sigma^+$  et  $r = 0.00$  pour une transmission nulle).

Pourtant, dans le cas des  $\alpha$ -méthyl stilbènes, la linéarité de la relation  $\rho\sigma^+$  est apparemment excellente et l'examen du diagramme  $\log k = f(\sigma^+)$  ne révèle pas de déviations pour les substituants les plus électrodonneurs dont la valeur de  $\Delta\sigma^+$  est la plus élevée. Cependant, deux caractéristiques de la relation  $\rho\sigma^+$  légitiment l'application de l'équation de Yukawa-Tsuno. D'une part, la valeur de  $\rho$  obtenue à partir des seuls composés méta (4, 8, 9 et 6, Table 1) est de  $-4.87$ , c'est-à-dire substantiellement plus forte que la valeur générale de  $-4.27$ . D'autre part, la corrélation n'est pas strictement homogène;  $\rho$  calculé à partir des seuls composés donneurs (1-6) n'est que de  $-4.15$  alors que pour les attracteurs (6-10) elle est de  $-4.45$ . Ces augmentations de valeurs partielles de  $\rho$  pour les substituants faiblement résonants manifestent très vraisemblablement une transmission incomplète des effets de résonance du cycle aromatique dans la bromation des trans  $\alpha$ -méthyl stilbènes.

La corrélation de Yukawa-Tsuno pour l'ensemble de la population conduit à un  $\rho$  de  $-4.87$  et à un  $r$  de  $0.77$ .

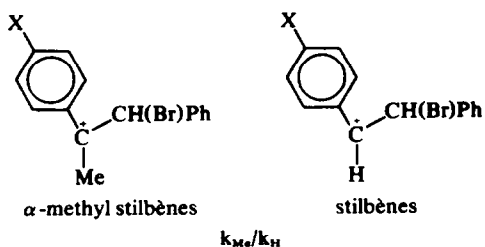
$$\log k = -4.87 (\sigma^0 + 0.77 \Delta\sigma^+) + 3.08 \quad (2)$$

( $R = 0.9989$ ,  $s = 0.001$ )

Il est admis que la valeur du paramètre  $r$  de résonance est directement reliée au  $\cos^2$  de l'angle de torsion  $\Phi$  du cycle aromatique par rapport au plan du centre cationique de l'état de transition.<sup>15</sup> Le coefficient  $r$  calculé ici correspondrait ainsi à un angle de  $30^\circ$ ; c'est aussi la valeur calculée par Bromberg pour l'état fondamental.<sup>13</sup>

#### Nivellement de l'effet $\alpha$ du méthyle par les substituants électrodonneurs

L'effet cinétique de la substitution d'un carbone par un groupe méthyle est utilisé généralement<sup>16</sup> pour mesurer l'importance de la charge portée par ce site au niveau de l'état de transition. On le calcule ici en comparant les vitesses de bromation des  $\alpha$ -méthyl stilbènes ( $R_1 = \text{Me}$ ) à celles des stilbènes ( $R_1 = \text{H}$ ) pour un substituant aromatique X donné. Ce calcul



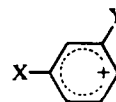
n'est possible que si l'intermédiaire est de même nature dans les deux familles, c'est-à-dire pour  $X = \text{p-hydroxy}$ ,  $\text{p-méthoxy}$  et  $\text{p-méthyl}$  qui sont les seuls substituants<sup>7</sup> pour lesquels les voies  $k_y$  et  $k_{Br^+}$  (Schéma 1) peuvent être négligées dans la bromation des stilbènes. Les valeurs du rapport  $k_{\text{Me}}/k_{\text{H}}$  sont données dans le Tableau 2. On constate que, plus le substituant est électrodonneur, plus le rapport

Tableau 2. Effet  $\alpha$  du méthyle sur la bromation à intermédiaire carbonium

X	p-OH	p-OMe	p-Me
$k_{\text{Me}}/k_{\text{H}}$	9.2	18.9	77

$k_{\text{Me}}/k_{\text{H}}$  est faible c'est-à-dire que l'effet du méthyle est d'autant plus petit que le cycle aromatique est capable à lui seul de stabiliser la charge positive.

On retrouve ici le nivellement de l'effet d'un substituant Y par un groupe principal activant X (GPA) démontré pour la substitution aromatique électrophile à intermédiaire benzénium.<sup>17</sup> L'analogie entre l'effet sur



un ion carbonium et un ion benzénium montre que, malgré les différences de stabilisation de la charge (effets inductif et résonant), la non additivité des substituants, X et Y en substitution, Ar et Me en bromation, a une origine commune. De même en solvolysé on a observé que l'effet du méthyle est considérablement diminué par participation d'un groupe voisin. Gassman, par exemple, remarque<sup>18</sup> que cet effet passe de  $10^8$  pour l'acétolysé du tosylate de 7-norbornyle non assistée à  $10^4$  pour celle du tosylate anti de 7-norbornényle assistée par les électrons  $\pi$ .

Au total, indépendamment du type de génération d'un ion, quand une charge peut être stabilisée de façon importante par un groupe très donneur (participation  $\pi$  pour la solvolysé, groupe principal activant GPA pour la substitution, cycle aromatique pour la bromation), il semble qu'un apport supplémentaire de stabilisation n'ait que peu d'influence. Tout se passe comme s'il existait une limite supérieure à la stabilisation d'une charge. Une fois cette limite atteinte, l'introduction de nouveaux substituants donneurs ne modifie plus la stabilité de l'intermédiaire et l'effet global apparaît comme une "saturation" de la stabilisation par les substituants.

#### Valeur de $\rho$ fonction des autres substituants de l'ion carbonium

La variation de l'effet du méthyle en fonction du caractère donneur du cycle aromatique est la conséquence directe de la variation de  $\rho$  et de  $r$  quand on passe des stilbènes,  $\rho = -5.05$  et  $r = 1.00$ , aux méthyl stilbènes,  $\rho = -4.87$  et  $r = 0.77$  (Fig. 1). On retrouve ici les mêmes atténuations que celles observées récemment par Loudon<sup>19</sup> dans l'hydratation des styrènes  $\alpha$ -R substitués où  $\rho$  et  $r$  diminuent quand le caractère donneur de R augmente (Tableau 3).

En fait, il avait déjà été observé<sup>22</sup> dans la bromation des diphenyl-1,1-éthylènes  $\text{Ar}(\text{Ar}')\text{C}=\text{CH}_2$ , que la non-additivité des effets des substituants sur les deux cycles, Ar

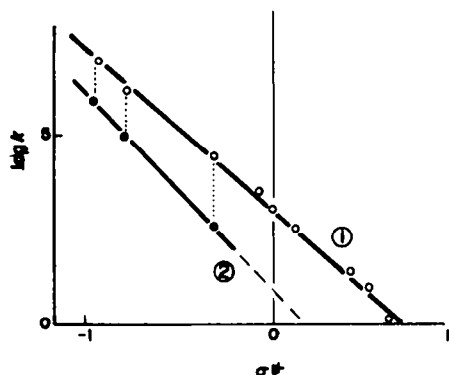
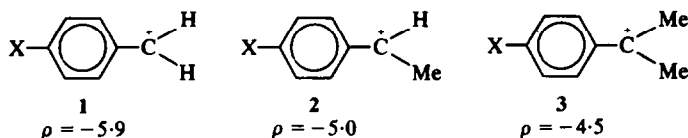


Fig. 1. Comparaison des effets de substituants sur la bromation des trans  $\alpha$ -méthylstilbènes (1) et des stilbènes (2). Rôle de la substitution par un groupe méthyle en  $\alpha$  du carbone cationique.

et  $Ar'$ , était due non seulement à une rotation variable des cycles par rapport au plan de la double liaison ou du carbone  $sp^2$ , mais aussi à une variation de  $\rho$  fonction du caractère plus ou moins donneur de l'un des cycles. De même remarquons qu'en solvolysé, la valeur de  $\rho$  est liée au caractère primaire, secondaire ou tertiaire de l'intermédiaire: pour 1,<sup>23</sup> 2<sup>14</sup> et 3<sup>24</sup> les  $\rho$  sont<sup>25</sup> respectivement  $-5.9$ ,  $-5.0$  et  $-4.5$ .



La valeur de  $\rho$ , mesure de la sensibilité de la réaction à l'effet d'un cycle aromatique conjugué au carbone porteur de la charge, diminue donc quand les autres substituants de ce carbone deviennent de plus en plus donneurs. Ceci apparaît comme une donnée générale des réactions à intermédiaires carbonium: solvolysé, addition du brome, hydratation, etc. A cette diminution de  $\rho$ , est dans la plupart des cas associé un abaissement de  $r$ , paramètre de résonance.

Tableau 3. Constantes de réaction,  $\rho$ , et paramètres de résonance,  $r$ , pour des réactions d'addition à intermédiaires carbonium

Réaction	Composé oléfinique	$\rho$	$r$	Réf.
Hydratation	Styrènes	3.64	0.94	20
	$\alpha$ -methyl styrènes	3.36	0.74	21
	$\alpha$ -methoxy styrènes	2.29	0.26	19
Bromation	Stilbènes	5.05	(1.00)	7
	$\alpha$ -methyl stilbènes	4.87	0.77	ce travail

Le caractère général de cette donnée demande que l'interprétation repose sur la nature de l'intermédiaire carbonium commun à ces réactions plutôt que sur l'état fondamental. Essentiellement deux facteurs peuvent être responsables de l'atténuation de  $\rho$ : l'un est relié à la variation de l'avancement de la réaction à l'état de transition, l'autre à la saturation de la stabilisation de l'ion.

L'avancement de la réaction à l'état de transition règle le degré de ressemblance du complexe activé avec l'état fondamental et l'intermédiaire, c'est-à-dire l'importance de la charge développée dont  $\rho$  est une mesure. Ainsi un abaissement de  $\rho$  correspond à une charge moindre et la diminution de la charge peut n'être due qu'à des degrés d'avancement moins grands dans le cas des dérivés les

plus substitués. En effet, la substitution du centre carbonium par un groupe  $R$  donneur accroît la stabilité de l'intermédiaire et entraîne un état de transition moins avancé et donc un développement de charge moins grand. Il semble que ce facteur soit relativement peu important pour l'hydratation si l'on considère l'insensibilité au substituant  $R$  du paramètre  $\alpha$  de Bronsted qui mesure le degré de transfert du proton dans l'état de transition.<sup>19,28</sup> L'analogie révélée ici entre l'addition du proton et celle du brome n'est cependant pas suffisante pour conclure définitivement que ce facteur est aussi peu important en bromation.

Le deuxième facteur tient compte du fait que  $\rho$  mesure l'importance de la stabilisation de la charge par le cycle aromatique seul;  $\rho$  dépendrait alors des autres substituants  $R'$  et  $R''$  du centre carbonium dans la mesure où la demande électronique sur le cycle aromatique est d'autant plus faible que la stabilisation de la charge est déjà en partie assurée par les substituants  $R'$  et  $R''$ . Ainsi, en augmentant le pouvoir donneur de  $R_i$ , on diminue  $\rho$  sensibilité de la réaction aux substituants du cycle aromatique.

#### Estimation quantitative des interactions responsables de la variation de $\rho$

Dans l'hypothèse où le second facteur est

prépondérant, on devrait pouvoir appliquer à l'ion carbonium issu de la bromation des stilbènes le traitement élaboré au laboratoire pour l'ion benzénium dans la substitution électrophile des benzènes polysubstitués qui exprime la variation de  $\rho$  en termes d'interactions électroniques.<sup>17</sup> Ce traitement suppose premièrement que la charge globale de l'état de transition reste sensiblement constante pour toute la population. Dans l'expression mathématique (3) à laquelle aboutit le traitement, la contribution additive des substituants,  $p\Sigma\sigma^+$ , est corrigée par un terme d'interaction,  $q\Sigma\sigma^+_i \cdot \sigma^+_j$ , que l'on pose proportionnel aux constantes  $\sigma^+$  des substituants qui stabilisent compétitivement la charge. Le paramètre  $p$  correspond au  $\rho$  de la population de référence et  $q$  à la sensibilité de la

$$\log k/k_0 = p\Sigma\sigma^+ + q\Sigma\sigma^+_i \cdot \sigma^+_j \quad (3)$$

réaction aux interactions entre substituants. Pour les ions des oléfines, les termes  $ij$  correspondront à  $Ar$ ,  $R'$  et  $CHBr-R''$ . Nous pouvons calculer une valeur approchée de  $q$ , interaction dans les  $\alpha$ -méthyl stilbènes responsable de la variation de  $\rho$  en référence aux stilbènes. Le choix de cette référence suppose que  $p$  est la valeur de  $\rho$  des stilbènes,  $-5.05$ , et que les interactions  $y$  sont nulles, c'est-à-dire que le terme  $\Sigma\sigma^+_i \cdot \sigma^+_j = \sigma^+_{Ar} \cdot \sigma^+_{CHBrPh} + \sigma^+_{Ar} \cdot \sigma^+_{H} + \sigma^+_{H} \cdot \sigma^+_{CHBrPh} = 0$ . On tient compte de la variation de conformation du cycle aromatique lorsqu'on passe des stilbènes aux  $\alpha$ -méthyl stilbènes en introduisant une correction sur le  $\sigma^+$  du cycle: pour les stilbènes, on utilise les valeurs de Brown;<sup>29</sup> pour les méthyl stilbènes,  $(\sigma^+_{Ar})_{corr} = \sigma^+ + 0.77 \Delta\sigma^+$  en accord avec les résultats de l'équation de Yukawa-Tsuno. En admettant ensuite que la perturbation essentielle introduite par le groupe méthyle porte sur le terme  $\sigma^+_{Ar} \cdot \sigma^+_{Me}$ , l'équation

générale est simplifiée en

$$\log k/k_0 = -5.05 \cdot [(\sigma_{Ar}^+)_{corr} + \sigma_{Me}^+] + q \cdot (\sigma_{Ar}^+)_{corr} \cdot \sigma_{Me}^+ \quad (4)$$

Compte-tenu des approximations du calcul, cette équation rend compte de façon satisfaisante des données des méthylstilbènes: la déviation maximum observée dans la Fig. 2 n'est que de 0.2 unités logarithmiques. Les valeurs calculées de  $\sigma_{Me}^+$  et de  $q$  sont respectivement  $-0.35$  et  $-1.0$ . La constante de substituant ( $-0.35$ ) obtenue pour un méthyle directement conjugué à l'ion carbonium est assez proche du  $\sigma^+$  de l'échelle de Brown ( $-0.31$ ) qui mesure l'effet du méthyle transmis par un cycle aromatique.<sup>30</sup> La valeur de  $q$  de  $-1.0$  estime le supplément d'interaction introduit dans la bromation des stilbènes en substituant un hydrogène oléfinique par un méthyle.

Ce traitement constitue la première tentative d'estimation chiffrée des interactions dans une réaction d'addition et son extension à d'autres types d'addition et d'autres oléfines permettra de situer cette valeur dans un contexte général.

Cependant cette approche permet de comprendre pourquoi les valeurs de  $\rho$  ne sont jamais directement comparables pour des substrats ou des réactions apparemment voisins. Un système ne peut, en effet, être défini que si l'on a accès aux deux valeurs:  $\rho$  qui mesure l'importance de la charge globale et  $q$  qui tient compte des interactions entre les substituants d'un ion carbonium.

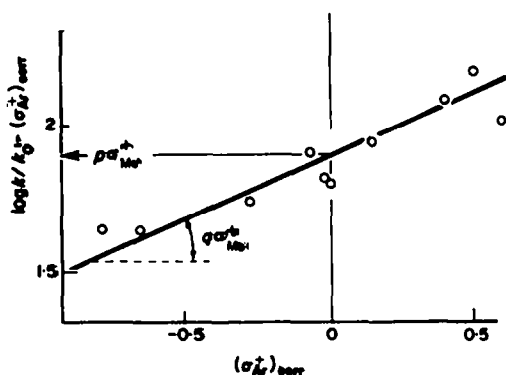


Fig. 2. Estimation de  $q$ , interaction dans l'ion carbonium  $ArC^+(Me)CHBrPh$ , selon l'équation (3):  $\log k/k_0 - \rho(\sigma_{Ar}^+)_{corr} = \rho\sigma_{Me}^+ + q\sigma_{Me}^+(\sigma_{Ar}^+)_{corr}$ .

#### PARTIE EXPERIMENTALE

**Synthèse des  $\alpha$ -méthyl stilbènes.** Les aryl méthyl benzyl carbonols sont préparés par condensation du magnésien du chlorure

de benzyle sur l'acétophénone correspondante selon la méthode décrite par House.<sup>33</sup> Leur déshydratation a été réalisée dans le benzène à  $70^\circ$  par l'acide paratoluène sulfonique.<sup>34</sup>

Parmi les méthyl stilbènes préparés, les composés 1, 4, 5, 8 et 9 (Tableau 4) sont inconnus dans la littérature. Ils ont été identifiés par leur analyse centésimale et par leur spectre RMN. Le signal du proton éthylénique apparaît à  $\delta$  6.7-6.8 (TMS).

Les méthyl stilbènes 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 ont été purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant: éther de pétrole), puis par recristallisation dans le méthanol. Les  $m$ -CF<sub>3</sub> et  $m$ -Cl  $\alpha$ -Me stilbènes ont été récupérés en CPV préparative.

**Méthodes cinétiques.** Le traitement préliminaire du méthanol et du bromure de sodium a déjà été décrit.<sup>36</sup> Trois méthodes cinétiques ont été utilisées pour mesurer les constantes de vitesse: la couloampérométrie<sup>36</sup> pour les constantes supérieures à  $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; la potentiométrie<sup>37</sup> pour les constantes comprises dans l'intervalle  $10^6$  à  $10^1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; la spectrométrie UV<sup>38</sup> pour le domaine inférieur.

**Mesure du rapport  $Q$ ,  $k_{Br_2}/k_{Br_3^-}$ .** Les constantes de vitesse sont mesurées à diverses concentrations en bromure de sodium (Tableau 5). Les valeurs de  $k_{Br_2}/[1 + K(Br^-)]$  où  $K$  est la constante de l'équilibre entre  $Br_2$  et  $Br_3^-$  (177 dans le méthanol à  $25^\circ$ ) sont portées en fonction de la concentration en ion bromure.<sup>10</sup> La pente de la droite obtenue est  $Kk_{Br_3^-}$  et l'ordonnée pour  $(Br^-) = 0$  est  $k_{Br_2}$ .

Tableau 5.

(Br <sup>-</sup> )	OH	$k_{Br_2}^*$ H	pCF <sub>3</sub>
0.2	$0.735 \cdot 10^7$	997	1.242
0.1	$1.275 \cdot 10^7$	1735	1.966
0.05	$2.21 \cdot 10^7$	2906	2.86
Q	107	88	35.7

\*kg en  $l \text{ mol}^{-1} \text{ mn}^{-1}$  dans le méthanol à  $25^\circ$ .

**Remerciements**—Nous remercions l'Institut Français du Pétrole qui a accordé à l'un de nous (A. Argile) une bourse pour réaliser ce travail.

#### REFERENCES

- C. J. Lancelot, D. J. Cram et P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions* (édité par G. A. Olah et P. v. R. Schleyer), Wiley-Interscience, Vol. III, 1347 (1972).
- D. J. Raber et J. M. Harris, *J. Chem. Ed.* **49**, 60 (1972).
- M. F. Ruasse et J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1977 (1975).
- J. E. Dubois et F. Garnier, *Bull. Soc. Chim. France* 3797 (1968).
- R. C. Fahey, *Topics in Stereochemistry*, (édité par E. L. Eliel et N. L. Allinger), Vol. 3, p. 280. Interscience, New York (1968).
- J. E. Dubois et A. Schwartz, *Tetrahedron Letters* 2167 (1964); J. E. Dubois et M. Ropars, résultats non publiés; J. H. Rolston et K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1469, 1483 (1969).
- M. F. Ruasse et J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **37**, 1770 (1972); **38**, 493 (1973); **39**, 2441 (1974).

Tableau 4.

No.	X	F°	Réf.	C	% Calc H	Cl	% trouvé H	Cl
1	pOH	138		85.88	6.71		85.64	6.47
2	pMeO	103	(35)					
3	pMe	71	(35)					
4	mMe	54		92.26	7.74		92.3	7.7
5	pF	65		84.90	6.13		84.59	6.29
6	H	82	(35)					
7	pCl	76	(35)					
8	mCl	56		78.77	5.70	15.53	78.82	5.54
9	mCF <sub>3</sub>	liq*		73.29	4.96		73.34	5.21
10	pCF <sub>3</sub>	87	(35)					

\*Purifié en CPV à  $210^\circ$  sur colonne SE30 10'.

\*Pour les styrènes, cette participation du brome à l'état de transition des composés électroattracteurs n'est qu'hypothétique mais trouve une justification dans les résultats stéréochimiques de R. C. Fahey; R. C. Fahey et H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4429 (1968).

<sup>7</sup>La valeur de  $\rho$  qui nous intéresse ici, est celle de la voie  $k_x$  où le cycle aromatique à pouvoir donner variable exerce son effet directement sur le centre carbonium. Dans le cas des stilbènes, la constante de vitesse expérimentale n'est identique à la constante  $k_x$  ( $k_y$  et  $k_{B^+}$  étant négligeables) que pour trois substituants. Ainsi la valeur de  $\rho$  a été calculée à partir de ces trois constantes auxquelles on a ajouté les valeurs calculées selon  $k_x = k_{exp} - (k_y + k_{B^+})$  puisque  $k_{exp} = k_x + k_y + k_{B^+}$ . Cependant la validité du  $\rho$  obtenu a pu être vérifiée en substituant le second cycle aromatique (Ph dans le schéma (1) de sorte que la voie  $k_x$  soit majoritaire pour une plus grande diversité de substituants. Cf Ref. 7.

<sup>10</sup>E. Bienvenue-Goetz et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2089 (1968); J. E. Dubois et X. Q. Huynh, *Tetrahedron Letters* 3369 (1971).

<sup>11</sup>J. E. Dubois et X. Q. Huynh, *Bull. Soc. Chim. France* 1436 (1968).

<sup>12</sup>J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York (1963).

<sup>13</sup>G. Favini et M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* **1**, 294 (1963); A. Bromberg et K. A. Muszkat, *Tetrahedron* **28**, 1260 (1972).

<sup>14</sup>Y. Yukawa, T. Tsuno et M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2274 (1966).

<sup>15</sup>B. M. Wepster, *Progress in Stereochemistry* (édité par W. Klyne et P. B. D. de la Mare), pp. 102-122. Butterworths, London (1958).

<sup>16</sup>P. v. R. Schleyer, J. L. Fry et C. J. Lancelot, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2538 (1971).

<sup>17</sup>J. E. Dubois, J. J. Aaron, P. Alcais, J. P. Doucet, F. Rothenberg et R. Uzan, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6823 (1972).

<sup>18</sup>P. G. Gassman et J. M. Pascone, *Ibid.* **95**, 7801 (1973).

<sup>19</sup>G. M. Loudon et C. Berke, *Ibid.* **96**, 4508 (1974).

<sup>20</sup>W. M. Schubert et J. R. Kcefe, *Ibid.* **94**, 559 (1972).

<sup>21</sup>N. C. Deno, F. A. Kish et H. J. Peterson, *Ibid.* **87**, 2157 (1965); J. P. Durand, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France* **52** (1966).

<sup>22</sup>A. F. Hegarty, J. S. Lomas, W. V. Wright, E. D. Bergman et J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **37**, 2222 (1972).

<sup>23</sup>A. Streitwieser, H. A. Hammond, R. H. Jagow, R. M. Williams, R. G. Jesaitis, C. J. Chang et R. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5141 (1970).

<sup>24</sup>H. C. Brown et Y. Okamoto, *Ibid.* **79**, 1913 (1957).

<sup>25</sup>Les valeurs que nous relevons ici, sont d'après leurs auteurs, celles de l'ionisation non assistée par le solvant. La comparaison de  $\rho$  pour ces substrats n'est qu'approximative. En effet ces valeurs ne correspondent pas à des mesures expérimentales réalisées dans des conditions identiques de solvant, de température et de groupe partant. L'ion 1 est engendré par

acétolyse à 40° du tosylate de benzyle,  $\rho = -5.7$ ; l'ion 2 par solvolysé dans l'acétone aqueux à 80% et à 45°, du chlorure d' $\alpha$ -phényl éthyle,  $\rho = -4.95$ ; l'ion 3 par solvolysé dans l'acétone aqueux à 90% et à 25° du chlorure de tert-cumyle,  $\rho = -4.54$ . On a ramené les trois valeurs de  $\rho$  à 25° en admettant que  $\rho$  est proportionnel à  $1/T$ , ce qui n'est qu'approximatif. Pour l'influence du solvant, les résultats de Brown<sup>26</sup> semblent montrer que la variation de  $\rho$  dépend du paramètre Y du solvant. Nous avons corrigé les valeurs expérimentales de  $\rho$  pour les ramener à l'acétone aqueux à 90%. Quant à l'influence du groupe partant, il n'existe pas de donnée sur l'effet cinétique du changement du chlorure en tosylate. Les seuls résultats connus portent sur le passage du chlorure au p-nitrobenzoate.<sup>27</sup> Des résultats du laboratoire sur l'effet de ces paramètres sur la variation de  $\rho$  seront publiés ultérieurement (J. S. Lomas et J. E. Dubois). Au total, il semble que l'effet global des trois paramètres envisagés soit trop faible pour expliquer à lui seul la variation de  $\rho$  quand on passe de l'ion 1 à l'ion 3. Par ailleurs, la possibilité d'une variation du paramètre de résonance  $r$  n'est pas envisagée par les auteurs.

<sup>26</sup>Y. Okamoto, T. Inukai et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4972 (1958).

<sup>27</sup>R. L. Buckson et S. G. Smith, *J. Org. Chem.* **32**, 634 (1967).

<sup>28</sup>D. S. Sagatys, Ph.D. Thesis, Chicago (Illinois), Microfilm No. 70-10-143 (1970).

<sup>29</sup>H. C. Brown et Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).

<sup>30</sup>Retrouver une valeur de  $\sigma^+$  pour le groupe méthyle proche de celle de H. C. Brown et non pas du  $\sigma^*$  de Taft<sup>31</sup> peut sembler assez surprenant. Ce résultat a été vérifié sur des calculs plus extensifs qui seront publiés ultérieurement. Notons cependant que le  $\sigma^*$  de Taft représente l'effet inductif seul alors qu'ici la conjugaison directe entre le méthyle et le carbone chargé peut impliquer d'autres effets. Par ailleurs, il semble que les échelles de Hammett-Brown et de Taft soient reliées directement. En effet, pour les styrènes Ph-CH=CH-R où R est un groupe aliphatique variable non conjugué à la charge de l'intermédiaire,<sup>32</sup> on obtient un  $\rho$  de -4.8 en fonction du  $\sigma^*$  du groupe CHR de même ordre de grandeur que celui obtenu pour la variation de X (X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) en fonction de  $\sigma^+$ .

<sup>31</sup>R. W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry* (édité par M. S. Newman), Chap. 13. Wiley, New York (1956).

<sup>32</sup>E. Bienvenue-Goetz et J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **40**, 221 (1975).

<sup>33</sup>H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3070 (1955).

<sup>34</sup>I. Ho et J. G. Smith, *Tetrahedron* **26**, 4277 (1970).

<sup>35</sup>Y. Ogata et I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3440 (1961).

<sup>36</sup>J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **8**, 359; (1964).

<sup>37</sup>J. E. Dubois, R. Uzan et P. Alcais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 617 (1968).

<sup>38</sup>J. E. Dubois et F. Garnier, *Spectrochimica Acta* **28A**, 2279 (1967).

<sup>39</sup>J. E. Dubois et H. Herzog, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **57** (1963).