



REACTIVIDADE DE ESTIRENOS E ACETILENOS SUBSTITUÍDOS FRENTE A RADICAIS TOSILO

Após uma análise genérica da reactividade relativa de ligações duplas e triplas frente a electrófilos, nucleófilos e radicais, analisa-se o comportamento de radicais arenossulfonilo na adição, separada, a estirenos e fenilacetilenos substituídos, mostrando-se que a adição a fenilacetilenos apresenta maior selectividade.

Determinaram-se as reactividades relativas de adição de radicais tosilos a vários estirenos e acetilenos com o mesmo substituinte no anel, encontrando-se maiores velocidades de adição aos estirenos, independentemente da natureza dadora ou atraidora do substituinte. Os resultados podem ser explicados com base na natureza electrófila dos radicais e na teoria das orbitais-fronteira, verificando-se o Princípio da Reactividade-Selectividade.

1. Reactividade das ligações C=C e C≡C

As reacções de adição a ligações múltiplas carbono-carbono constituem uma das mais importantes e generalizadas reacções da Química Orgânica. A adição homolítica é especialmente importante, pois é a base de muitos processos industriais de polimerização; a adição intramolecular constitui uma curiosa via de acesso a anéis de cinco lados [1].

Embora a adição a ligações triplas seja favorecida termodinamicamente em relação à adição a ligações duplas, estas são geralmente as mais reactivas. A grande facilidade com que o bromo adiciona a ligações duplas, em contraste com o que sucede com ligações triplas, evidencia a maior reactividade dos alcenos em relação aos alcinos, frente a reagentes electrófilos. Isto é compatível com a mais elevada energia da HOMO do etileno em relação à HOMO do acetileno (potenciais de ionização de 10,5 e 11,4 eV, respectivamente [2]); a LUMO do electrófilo (E1) tem, assim, energia mais próxima da HOMO do etileno resultando daí uma energia de estabilização (energia de transferência de carga) do estado de transição superior no caso do etileno [3] (Fig. 1).

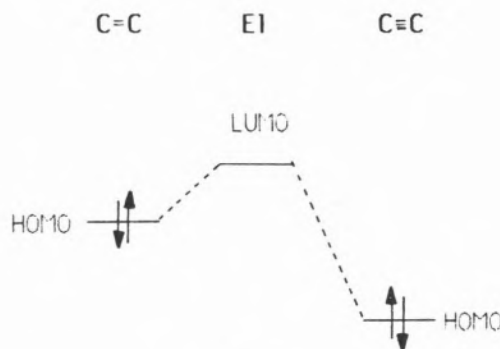


Fig. 1

Orbitais HOMO do etileno e do acetileno e LUMO do electrófilo

Na adição de nucleófilos (Nu), a situação inverte-se, sendo os alcinos mais reactivos que os alcenos [4]. Dado que a energia da LUMO do etileno é inferior à energia da LUMO do acetileno (Fig. 2) (afinidades electrónicas de

1,5 e 2.6 eV, respectivamente [5], a teoria das orbitais fronteira não permite interpretar esta reactividade relativa.

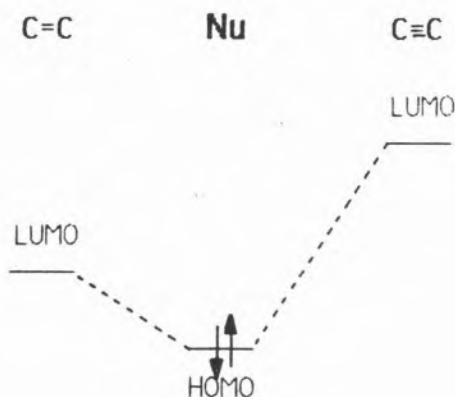


Fig. 2

Orbitais LUMO do etileno e acetileno e HOMO do nucleófilo

A explicação dada por Strozier [6] para esta inversão de reactividade baseia-se na alteração das energias das orbitais LUMO devido à deformação que ocorre na passagem do estado inicial ao estado de transição (Fig. 3).

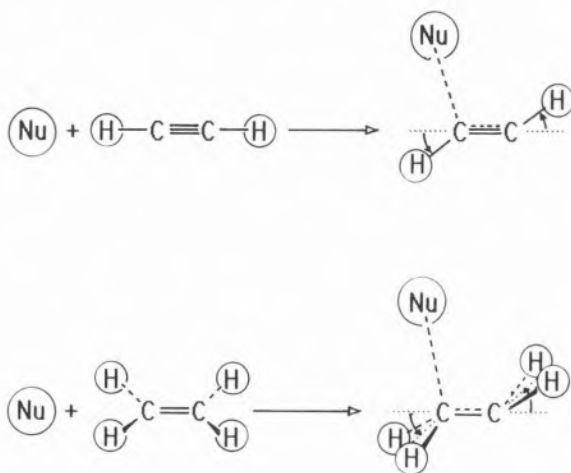


Fig. 3

Deformação nos estados de transição da adição de um nucleófilo a etileno e acetileno

As maiores deformações no estado de transição derivado do acetileno conduzem a uma maior diminuição da energia da correspon-

dente orbital LUMO, originando assim uma mais intensa interação HOMO-LUMO (acetileno). Em contraste, as orbitais HOMO (do etileno e do acetileno) são muito pouco afectadas pela deformação e, consequentemente, as energias das orbitais no estado inicial (Fig. 1) são uma boa aproximação para as energias no estado de transição e, por isso, a teoria das orbitais fronteira conduziu a uma previsão correcta da ordem da reactividade.

No que se refere à adição de radicais livres, pode dizer-se que as ligações duplas são normalmente mais reactivas do que as triplas.

Um dos primeiros trabalhos que refere determinações de reactividades de ligações duplas e triplas data de 1950 e foi realizado por Kharasch, Jerome e Urry [7] que, baseando-se nos rendimentos globais dos aductos, concluíram que, de um modo geral, as olefinas são mais reactivas do que os acetilenos correspondentes.

Doak [8] em estudos de copolimerização de acrilonitrilo e acrilato de metilo com fenilacetileno, difenilacetileno, 1-hexeno, 1-hexino e estireno verificou também maiores reactividades para os alcenos em relação aos alcinos.

Na adição radicalar de dissulfuretos de alquila a vários alcenos e alcinos análogos, embora se obtivessem maiores rendimentos de derivados da adição aos alcinos, foi possível mostrar que o passo de adição mais rápido era o da adição ao alceno [9].

A determinação de parâmetros de Arrhenius na adição de radicais metilo [10] e trifluorometilo [11] a etilenos e acetilenos, levada a cabo pelo grupo de Szwarc, mostrou que a adição a acetilenos (em relação a etilenos) é favorecida pelos factores pré-exponenciais e desfavorecida pelas energias de activação.

Resultados mais recentes de Tedder [12] confirmaram os resultados anteriores em relação à adição de radicais trifluorometilo a uma série de acetilenos e etilenos (mais reactivos).

A interpretação da ordem de reactividade de etilenos e acetilenos frente a radicais foi feita por Houk [3] nos mesmos termos da análise da adição heterolítica (Nu e El) conforme se trate de radicais com carácter nucleófilo e electrófilo.

Giese [13] verificou que os radicais cicloexilo e *t*-butilo, nucleófilos, adicionam mais rapidamente a etilenos (ao contrário do que sucede com os nucleófilos na adição heterolítica) e explica este resultado supondo uma interacção dominante SOMO-LUMO e um estado de transição precoce, com reduzida deformação molecular. Por esta razão a energia da LUMO do acetileno é ainda demasiado elevada para que a interacção com a SOMO do radical (estabilização por transferência de carga) seja importante; em consequência disto, o etileno é mais reactivo (conforme Fig. 2).

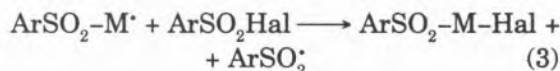
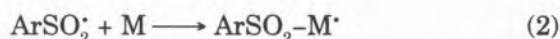
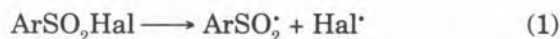
O comportamento do etileno e do acetileno frente ao radical metilo foi estudado por cálculos de orbitais moleculares *ab initio* [14], tendo-se verificado que em ambos os casos os estados de transição são precoces, embora haja apreciável piramidalização em torno do carbono onde se vai localizar o electrão desemparelhado (a deformação e a correspondente energia de deformação [15] é mais acentuada na adição a acetileno). Embora a energia de activação da adição a etileno seja mais baixa, o acetileno é mais reactivo devido a maiores factores pré-exponenciais. A contribuição da transferência de carga é comparável nos dois casos, não sendo portanto decisiva. A energia de deformação, mais baixa no etileno, é a razão principal para a menor energia de activação da adição a etileno.

Na adição de átomos de hidrogénio, idênticos cálculos [16] mostraram que as diferenças de energias de activação resultam principalmente das diferenças de energia de mistura [17]. A adição a etileno é 8,6 vezes mais rápida do que a adição a acetilenos (à temperatura ambiente).

Apesar dos trabalhos citados, não parece ainda haver uma explicação clara para as diferenças de reactividade, de etileno e acetileno, frente aos radicais livres [14], embora uma explicação baseada em orbitais fronteira, no efeito da deformação na energia da orbital LUMO e na precocidade do estado de transição nos pareça poder ser utilizada em muitos casos, de um modo aceitável, na interpretação qualitativa da reactividade.

2. Adição de radicais sulfonilo

A adição de radicais sulfonilo a etilenos e acetilenos é uma reacção rápida que, quando seguida de um processo de propagação também rápido, dá origem à formação de aductos 1:1 em elevado rendimento; o caso mais típico é o da adição de iodetos e de brometos de arenossulfonilo sob a acção da luz [18] (Esquema 1).



Esquema 1

Adição de iodetos de sulfonilo a alcenos e alcinos

Estudos de reacções de competição por nós realizados [18-19] mostraram que os radicais arenossulfonilo adicionam mais rapidamente a estirenos e fenilacetilenos com substituintes (no anel) dadores de electrões, obtendo-se boas relações lineares de Hammett quando se utilizam as constantes σ^+ de Brown (Tabela 1).

Tabela 1

Valores de ρ^+ na adição de iodetos de arenossulfonilo a derivados do estireno e do fenilacetileno

Y em $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^\cdot$	Adição a estirenos [19]	Adição a fenilacetilenos [18]
<i>p</i> -MeO	-0,35	-0,53
<i>p</i> -Me	-0,50	-0,66
H	—	-0,58
<i>p</i> -Cl	-0,75	-0,64
<i>m</i> -NO ₂	-0,88	-0,93

A tabela mostra que, à excepção do que sucede com a adição do radical *p*-clorobenzenossulfonilo, as selectividades (medidas por ρ^+) são maiores na adição a fenilacetilenos.

Em ambos os casos a selectividade aumenta genericamente à medida que o grupo **Y** presente no radical se torna menos dador e mais aceitador de electrões. Dado que os radicais sulfonilo apresentam carácter electrófilo (ρ^+ negativos), a presença de grupos **Y** aceitadores de electrões deverá aumentar a sua reactividade, ou seja, o Princípio da Reactividade-Selectividade não se aplica. Este facto foi por nós explicado [18] com base na teoria das orbitais fronteira [20].

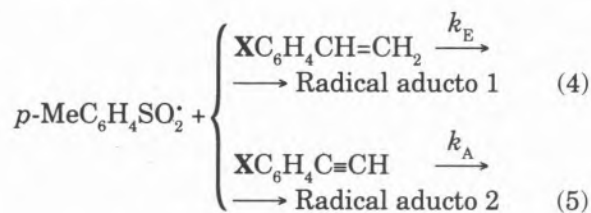
3. Reactividades relativas de adição de radicais tosilo

3.1. Objectivos

Dadas as incertezas existentes na racionalização da reactividade relativa de ligações duplas em relação à adição de radicais livres e dados os resultados obtidos com radicais sulfonilo, separadamente, frente a estirenos e acetilenos substituídos, pareceu-nos de interesse comparar directamente, em reacções de competição, o comportamento daqueles compostos insaturados.

3.2. Resultados

Determinaram-se reactividades relativas de estirenos e fenilacetilenos (k_E/k_A) na adição de iodeto de tosilo, em reacções de competição (Esquema 2).



X = H, *p*-Me, *p*-Cl e *m*-NO₂

$$\text{Log } (k_E/k_A) = \text{log } (|E|_o/|E|)/(|A|_o/|A|) \quad (6)$$

Esquema 2

Competição entre estirenos (*E*) e fenilacetilenos (*A*)

sendo as reactividades relativas calculadas pela expressão (6), em que $|E|_o$ e $|E|$ são as concentrações do estireno substituído no início e em qualquer instante posterior, respectivamente, e de modo semelhante para o fenilacetileno, $|A|_o$ e $|A|$.

Julgou-se ser possível usar esta expressão no cálculo de reactividades relativas (k_E/k_A) de estirenos e acetilenos em competição, uma vez que também foi possível usar expressões idênticas nas determinações de reactividades relativas de adição de iodetos de sulfonilo, tanto entre pares de estirenos (k_{EX}/k_E) como entre pares de fenilacetilenos (k_{AX}/k_A) em competição.

A possibilidade de ocorrerem reacções de polimerização dos estirenos é pequena devido à rapidez dos processos de remoção de iodo dos iodetos por radicais tipo benzilo [21].

Uma vez que as análises são pouco precisas, as reactividades relativas assim calculadas devem ser tomadas com reserva, dando unicamente uma ideia da grandeza das reactividades das ligações duplas e triplas na adição de radicais sulfonilo.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2

Reactividades relativas, k_E/k_A (CCl₄, 25°C)

X	k_E/k_A
H	7,53 ± 1,30 (17%)
<i>p</i> -CH ₃	3,92 ± 0,76 (19%)
<i>p</i> -Cl	2,93 ± 0,56 (17%)
<i>m</i> -NO ₂	8,34 ± 2,68 (32%)

3.3. Conclusão

Os resultados obtidos mostram que qualquer que seja o grupo introduzido no anel do estireno e do respectivo fenilacetileno, os estirenos são sempre mais reactivos que os acetilenos. Verifica-se, também, uma anormal dispersão de resultados nas reacções em que há intervenção de grupos *nitro*.

Dado que os radicais sulfonilo são electrófilos e se encontram maiores reactividades para os

estirenos, se a interacção dominante for SOMO-HOMO, os resultados são facilmente racionalizados em termos da teoria das orbitais fronteira, como se viu na primeira parte deste artigo.

Atendendo aos resultados apresentados verifica-se uma **maior** selectividade (Tabela 1) e uma **menor** reactividade (Tabela 2) dos fenilacetilenos, o que está de acordo com o Princípio da Reactividade-Selectividade.

3.4. Pormenores experimentais

3.4.1. Materiais

O iodeto de tosilo foi preparado a partir do correspondente sulfinato de sódio [22] e iodo segundo Whitmore e Thurman [23]. O *p*-cloroestireno (CE) foi obtido por descarboxilação do ácido *p*-clorocinâmico em quinolina, na presença de cobre [24] e tinha p.e.=39,5 °C/0.3 mm. O ácido *p*-clorocinâmico derivou da condensação do correspondente aldeído com o ácido malónico [25]. O *m*-nitroestireno (NE) foi obtido de modo análogo e tinha p.e.=79 °C/0.3 mm. O estireno (E) era um produto comercial (B.D.H.) e foi bidestilado (p.e.=37-38 °C/10 mm). O *p*-metilestireno (Koch Light Lab.) foi bidestilado (p.e.=63 °C/20 mm). Os estirenos foram guardados ao abrigo da luz, a -15 °C. O fenilacetileno (A) e os fenilacetilenos substituídos, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, foram sintetizados a partir dos correspondentes benzaldeídos, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ (X=H, *p*-Cl, *m*-NO₂) via ácidos cinâmicos [26] e correspondentes aductos bromados (X=H [27], *p*-Cl [27], *m*-NO₂ [30]) seguida da transformação em β-bromoes-tirenos (X=H [31], *p*-Cl [29], *m*-NO₂ [30]) e, finalmente, em acetilenos (A: X=H [31]; CA: X=*p*-Cl [24]; NA: X=*m*-NO₂ [32]). O *p*-metilacetileno foi preparado a partir de *p*-metilacetofenona [31], obtida da acetilação do tolueno com anidrido acético.

Os solventes (pró-análise) foram secos e destilados.

3.4.2. Reacções de competição, análise cromatográfica e reactividades relativas

Para um tubo de ensaio Pyrex, de cerca de 12 mL, pesaram-se rigorosamente os dois com-

postos insaturados em competição e adicionaram-se 2 a 5 mL de solução de padrão interno em CCl₄.

[A concentração mínima dos estirenos e dos acetilenos em competição, bem como a do iodeto de tosilo, foi de cerca de 0,1 M. Utilizaram-se 2,00 mL de solução de padrão nas competições entre estirenos/fenilacetileno (E/A) e entre *m*-nitroestireno/*m*-nitrofenilacetileno (NE/NA); a massa de iodeto de tosilo adicionada foi de ~60 mg. Nas competições entre *p*-metilestireno/*p*-metilfenilacetileno (ME/MA) e entre *p*-cloroestireno/*p*-clorofenilacetileno (CE/CA) utilizaram-se 5,00 mL de solução padrão e cerca de 140 mg de iodeto de tosilo].

Envolveu-se o tubo em folha de alumínio e adicionou-se o iodeto de sulfonilo. Rolhou-se o tubo, homogeneizou-se a solução e introduziu-se no banho termostatzado, a 25 °C, durante 10 minutos. Ao fim deste tempo retirou-se a folha de alumínio e permitiu-se a irradiação durante 10 minutos.

As soluções foram analisados por CFG antes da adição do iodeto de sulfonilo e imediatamente após a irradiação. Para cada par em competição, as condições de análise e o padrão interno utilizado foram os seguintes:

- Cromatógrafo: Varian, modelo 3700.
- Caudal de azoto: 30 mL min⁻¹ (em todos os casos).
- Coluna: aço inox, 1,5 m × 0,125 cm (em todos os casos).
- Enchimento: pares A/E e NA/NE: 15% MS 200/50 Silicone, Universal 85/100 mesh; MA/ME: 10% Carbowax; 20 M Chromosorb W 60/80 mesh; CA/CE: 3% SE 30, AM-DMCS, 100/120 mesh.
- Temperatura: A/E: 80°C; MA/ME: 80°C (4min.), 80 a 100°C (10°C min⁻¹); CA/CE: 65°C; NA/NE: 145°C.
- Padrão interno: Par A/E e MA/ME: PhCl (1,0 g/100 mL); Par CA/CE: PhBr (1,2 g/100 mL); Par NA/NE; *p*-BrC₆H₄Cl (1,0 g/100 mL).

As áreas das bandas cromatográficas correspondentes aos acetilenos e ao padrão interno foram medidas por integração electrónica (integrador Perkin-Elmer, M-2).

As reactividades relativas foram calculadas por meio da equação (6).

3.4.3. Resultados das competições

A — Competição entre estireno (E) e fenilacetileno (A)

Tabela 3

Massas de A, de E e reactividades relativas, k_E/k_A
(CCl_4 — 25 °C)

N.º	A		E		k_E/k_A
	mg	mmol	mg	mmol	
1	24,54	(0,24)	25,98	(0,25)	9,30
2	28,74	(0,28)	43,39	(0,42)	7,12
3	45,16	(0,44)	20,94	(0,20)	7,12
4	49,80	(0,49)	47,26	(0,45)	5,64
5	21,17	(0,21)	21,07	(0,20)	7,69
6	49,51	(0,49)	42,06	(0,40)	8,17
7	23,98	(0,24)	23,13	(0,22)	7,06
8	24,93	(0,24)	45,23	(0,43)	5,91
9	55,53	(0,54)	22,82	(0,22)	9,37

$$k_E/k_A = 7,53 \pm 1,30 (17\%)$$

B — Competição entre *p*-metilestireno (ME) e *p*-metilfenilacetileno (MA)

Tabela 4

Massas de MA, de ME e reactividades relativas, k_{ME}/k_{MA}
(CCl_4 — 25 °C)

N.º	MA		ME		k_{ME}/k_{MA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	62,16	(0,54)	52,11	(0,44)	3,43
2	129,53	(1,12)	56,75	(0,48)	5,19
3	61,04	(0,53)	122,60	(1,04)	3,00
4	127,04	(1,10)	63,20	(0,54)	4,24
5	109,87	(0,95)	104,82	(0,89)	3,38
6	152,80	(1,32)	54,05	(0,46)	4,79
7	67,57	(0,51)	53,99	(0,46)	3,70
8	66,50	(0,50)	130,86	(1,11)	3,60

$$k_{ME}/k_{MA} = 3,92 \pm 0,76 (19\%)$$

C — Competição entre *p*-cloroestireno (CE) e *p*-clorofenilacetileno (CA)

Tabela 5

Massas de CA, de CE e reactividades relativas, k_{CE}/k_{CA}
(CCl_4 — 25 °C)

N.º	CA		CE		k_{CE}/k_{CA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	141,34	(1,04)	144,10	(1,44)	2,45
2	68,47	(0,50)	136,06	(0,98)	3,87
3	138,86	(1,02)	73,26	(0,53)	2,28
4	69,50	(0,51)	66,71	(0,48)	3,13
5	68,12	(0,50)	141,22	(1,02)	2,93
6	138,40	(1,01)	73,29	(0,53)	2,94

$$k_{CE}/k_{CA} = 2,93 \pm 0,56 (19\%)$$

D — Competição entre *m*-nitroestireno (NE) e *m*-nitrofenilacetileno (NA)

Tabela 6

Massas de NA, de NE e reactividades relativas, k_{NE}/k_{NA}
(CCl_4 — 25 °C)

N.º	NA		NE		k_{NE}/k_{NA}
	mg	mmol	mg	mmol	
1	35,99	(0,24)	36,34	(0,24)	11,13
2	63,71	(0,43)	30,61	(0,21)	8,51
3	67,34	(0,46)	57,92	(0,39)	8,09
4	28,44	(0,19)	24,97	(0,17)	4,44
5	36,10	(0,25)	61,00	(0,41)	8,93
6	66,45	(0,45)	30,53	(0,20)	12,6
7	26,78	(0,18)	29,65	(0,20)	4,54
8	28,34	(0,19)	67,26	(0,45)	8,69
9	60,19	(0,40)	28,27	(0,19)	7,96

$$k_{NE}/k_{NA} = 8,34 \pm 2,68 (32\%)$$

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao INIC o apoio concedido através da Linha 2 do Centro de Investigação em Química (UP).

(Recebido em 2 Novembro 1987)

REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] A. L. J. BECKWITH, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 3073.
- [2] C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN, N. A. KLUEBER e H. BASCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1451; C. BAKER e D. W. TURNER, *Chem. Commun.*, 1967, 797.
- [3] R. N. HOUK em «Frontier of Free Radical Chemistry», ed. W. A. PRYOR, Academic Press, N.Y., 1980, p. 43.
- [4] C. M. EVANS e A. J. KIRBY, *J. C. S., Perkin Trans. 2*, 1984, 1269.
- [5] K. D. JORDAN e P. D. BURROW, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 341.
- [6] R. W. STROZIER, P. CARAMELLA e R. N. HOUK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1340.
- [7] M. S. KHARASCH, J. J. JEROME e W. H. URRY, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 966.
- [8] K. W. DOAK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4681.
- [9] E. I. HEIBA e R. M. DESSAU, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 3837.
- [10] M. GAZITH e M. SZWARC, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3339.
- [11] G. E. OWEN JR., J. M. PEARSON e M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1722.
- [12] EL. SORRENI, J. M. TEDDER e J. C. WALTON, 4th EUCHEM Conference on Organic Free Radicals, Cirencester (UK), 1979.
- [13] B. GIESE e S. LACHHEIN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 768.
- [14] R. ARNAUD, V. BARRONE, S. OLIVELLA e A. SOLE, *Chem. Phys. Letters*, 1985, **118**, 573.
- [15] A barreira de energia potencial (diferença de energia potencial entre o estado de transição e o estado inicial) é separada numa soma de contribuições quase independentes, uma das quais é a energia de deformação. Esta consiste na energia necessária para modificar a geometria da molécula até à geometria do estado de transição, na ausência do outro reagente. A deformação, embora constitua uma barreira, é compensada pela melhor interacção das orbitais moleculares após a deformação.
- [16] S. NAGASE e C. W. KERN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2544.
- [17] Dado que as contribuições referidas em [15] não são rigorosamente independentes, surge um termo de correcção denominado energia de mistura, cujo significado físico não é de fácil interpretação.
- [18] C. M. M. DA SILVA CORRÊA e M. D. C. M. FLEMING, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 103 e referências aí citadas.
- [19] C. M. M. DA SILVA CORRÊA, M. A. B. C. S. OLIVEIRA, M. D. C. M. FLEMING e M. P. F. GONÇALVES, *Rev. Port. Quím.*, 1973, **15**, 100.
- [20] O. HENRI-ROUSSEAU e F. TEXIER, *J. Chem. Ed.*, 1978, **55**, 437.
- [21] C. M. M. DA SILVA CORRÊA e M. A. B. C. S. OLIVEIRA, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1987, 811.
- [22] F. C. WHITMORE e F. H. HAMILTON, *Org. Synth.*, 1962, Coll. Vol. I, 492.
- [23] F. C. WHITMORE e N. THURMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1068.
- [24] C. WALLING e K. C. WOLFSTIRN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 852.
- [25] R. H. WILEY e N. R. SMITH, *Org. Synth.*, 1962, Coll. Vol. IV, 731.
- [26] C. P. KRIMMEL, L. E. THIELEN, E. A. BROWN e W. J. HEIDTKE, *Org. Synth.*, 1962, Coll. Vol. IV, 961.
- [27] E. R. TRUMBULL, R. T. FINN, K. M. IBNE-RASA e C. K. SAUERS, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 2339.
- [28] A. D. ALLEN e C. D. COOK, *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 1084.
- [29] S. J. CRISTOL, A. BEGOON, W. NORRIS e P. S. RAMEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4558.
- [30] J. C. HESSLER, *Org. Synth.*, 1962, Coll. I, 438.
- [31] S. J. CRISTOL, A. BEGOON, W. NORRIS e P. S. RAMEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4558.
- [32] E. GROVENSTEIN JR. e D. E. LEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2639.

ABSTRACT

The Reactivity of Substituted Styrenes and Acetylenes Towards Tosyl Radicals

The reactivities of double and triple carbon-carbon bonds towards electrophiles, nucleophiles and radicals are analysed. Relative reactivities of substituted styrenes and phenylacetylenes towards tosyl radicals were determined in competition experiments. Styrenes are more reactive than the corresponding phenylacetylenes, regardless the nature of the substituents in the aromatic ring. Results are rationalized on the grounds of the electrophilic behaviour of tosyl radicals and of frontier molecular orbitals.