

182. Études cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques.

IV. Réactions d'échange S_N2 et de solvolysse du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4. Hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle¹⁾

par M^{lle} J. Brändli, M^{lle} E. Dujardin, P. J. C. Fierens²⁾, R. H. Martin et M. Planchon.

(12 VII 56)

Récemment, nous avons établi l'existence d'une relation entre, d'une part la vitesse de réaction de dérivés aromatiques engagés dans trois types distincts de mécanisme de substitution nucléophile (solvolysse des dérivés chlorométhylés $Ar-CH_2Cl$ ³⁾; échange S_N2 des mêmes composés³⁾; hydrolyse basique des esters $Ar-COOEt$ ⁴⁾ et, d'autre part, la valeur des divers paramètres théoriques caractéristiques du sommet correspondant dans l'hydrocarbure $Ar-H$.

Par ailleurs, *Herbstein & Schmidt*⁵⁾ ont montré que la molécule du benzophénanthrène-3,4 est gauche et que, de ce fait, les propriétés électroniques π des différents sommets sont altérées par rapport à celles que l'on peut calculer sur la base d'un modèle théorique plan.

Nous nous sommes proposé d'examiner si la non-planéité du noyau aromatique dans le benzophénanthrène-3,4 pouvait influencer la réactivité du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 et du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle par rapport à celle que manifesteraient ces dérivés si dans leur molécule le reste aromatique était plan.

Pour réaliser ce but, nous avons étudié la cinétique de diverses réactions de solvolysse du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4, de l'échange S_N2 entre cet halogénure et l'iodure de potassium dans l'acétone anhydre, et de la saponification par la soude caustique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle.

Le choix de ces diverses réactions a été dicté par le souci d'étendre notre étude à la totalité de l'échelle des mécanismes de substitution nucléophile⁶⁾.

¹⁾ Pour I et III, voir respectivement: *P. J. C. Fierens, H. Hannaert, R. H. Martin & J. Van Rysselberge*, *Helv.* **38**, 2009 (1955); *P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Nasielski & J. Van Rysselberge*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, envoyé pour publication.

²⁾ Associé du *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique* (FNRS).

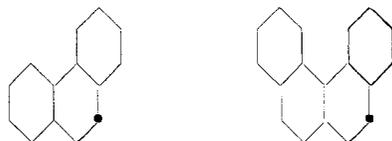
³⁾ *P. J. C. Fierens, H. Hannaert, R. H. Martin & J. Van Rysselberge*, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

⁴⁾ *M. Adam-Briers, P. J. C. Fierens & R. H. Martin*, *Helv.* **38**, 2021 (1955).

⁵⁾ *F. H. Herbstein & G. M. J. Schmidt*, *J. chem. Soc.* **1954**, 3302.

⁶⁾ *L. Wilputte-Steinert, P. J. C. Fierens & H. Hannaert*, *Bull. Soc. chim. belges* **64**, 628 (1955).

Nos résultats cinétiques ont été comparés ensuite avec ceux obtenus, par ailleurs, pour le chlorométhyl-9-phénanthrène³⁾⁷⁾ et le phénanthroate-9 d'éthyle⁴⁾. On sait⁸⁾, en effet, que le sommet 9 du phénanthrène et le sommet 2 du modèle théorique plan correspondant au benzophénanthrène-3,4 présentent une valeur commune de l'indice de valence libre.



I. Résultats cinétiques.

L'échange S_N2 avec l'iodure de potassium et les réactions de solvolysse ont été contrôlées par une méthode conductométrique dont le détail a été publié antérieurement⁹⁾. La solvolysse a été réalisée dans les milieux suivants (% en volume):

eau 49,3% — dioxanne 50,7% eau 6,1% — acide formique 54,1% — dioxanne 39,8%
 eau 20,5% — dioxanne 79,5% eau 5,8% — acide formique 34,0% — dioxanne 60,2%

Dans les tableaux I et II sont rassemblés les résultats cinétiques relatifs au chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4. On y trouve la température en °C (T), le nombre de mesures (n), la concentration initiale (a) en halogénure organique et, éventuellement, en KI, exprimée en mole par litre. Pour l'échange S_N2 , les constantes de vitesse (k_2) ont été calculées en $l \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$ par la formule simplifiée du second ordre. Pour les réactions de solvolysse, nous avons utilisé la formule du premier ordre et les constantes de vitesse (k_1) sont exprimées en sec^{-1} .

Les concentrations ont été corrigées pour l'expansion thermique du solvant.

Tableau I.

Echange S_N2 :KI + chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4, dans l'acétone anhydre.

T	n	a	k_2
25,1 ⁰	15	0,01416	$2,69 \cdot 10^{-3}$
40,0 ⁰	20	0,01386	$1,32 \cdot 10^{-2}$
50,0 ⁰	17	0,01337	$3,23 \cdot 10^{-2}$
60,0 ⁰	18	0,01349	$8,36 \cdot 10^{-2}$

⁷⁾ J. Berkowitch & P. J. C. Fierens, résultats non publiés.

⁸⁾ A. Pullman & B. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Masson, Paris 1952, p. 588.

⁹⁾ P. J. C. Fierens, A. Halleux & H. Hannaert, Bull. Soc. chim. belges **64**, 191 (1955).

Tableau II.

Réactions de solvolysse du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4.

T	n	a	k_1
eau 49,3% — dioxanne 50,7%			
36,0 ^o	18	—*)	$2,99 \cdot 10^{-6}$
45,0 ^o	20	—*)	$1,03 \cdot 10^{-5}$
60,0 ^o	19	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$7,54 \cdot 10^{-5}$
83,0 ^o	20	$3,81 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
eau 20,5% — dioxanne 79,5%			
79,2 ^o	19	0,01890	$1,76 \cdot 10^{-5}$
90,3 ^o	19	0,01870	$5,02 \cdot 10^{-5}$
99,9 ^o	20	0,01850	$1,35 \cdot 10^{-4}$
104,0 ^o	20	0,01842	$1,83 \cdot 10^{-4}$
eau 5,8% — acide formique 34,0% — dioxanne 60,2%			
60,0 ^o	20	0,01443	$1,49 \cdot 10^{-5}$
74,5 ^o	20	0,01423	$6,87 \cdot 10^{-5}$
90,0 ^o	20	0,01403	$3,46 \cdot 10^{-4}$
eau 6,1% — acide formique 54,1% — dioxanne 39,8%			
40,0 ^o	17	0,01465	$2,60 \cdot 10^{-5}$
51,0 ^o	18	0,01449	$7,92 \cdot 10^{-5}$
60,0 ^o	18	0,01437	$1,87 \cdot 10^{-4}$
74,5 ^o	12	0,01418	$7,55 \cdot 10^{-4}$
*) Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'une variante de la méthode conductométrique publiée antérieurement: <i>L. Wilputte-Steinert & P. J. C. Fierens</i> , Bull. Soc. chim. belges 64 , 287 (1955). Ce procédé n'exige pas la connaissance de la concentration initiale qui, dans les essais présents, doit être inférieure à 10^{-4} -m./l.			

L'hydrolyse basique (tableau III) a été effectuée dans un mélange eau 15%-alcool 85% (en poids). La méthode utilisée a déjà été décrite⁴), mais à cause de la faible solubilité du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle dans le milieu choisi, nous avons dû mettre en œuvre des concentrations initiales d'ester de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ -m/l. Il est certain qu'à de telles dilutions, les dosages volumétriques acide-base sont moins précis que dans le cas de l'hydrolyse du phénanthroate-9 d'éthyle où nous avons pu utiliser des concentrations vingt fois plus élevées.

Dans le tableau III nous avons indiqué la température en °C (T), le nombre de mesures (n); la concentration initiale en ester (a) et en soude caustique (b) exprimée en mole par litre, la valeur moyenne de la constante de vitesse (k_2) (calculée par la formule du second ordre) en $l \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

Tableau III.

Hydrolyse, par la soude caustique, du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle.

T	n	a	b	k ₂
40,0°	7	0,00218	0,00358	2,2·10 ⁻³
59,8°	9	0,00196	0,00307	1,2·10 ⁻²
69,4°	7	0,00218	0,00475	1,9·10 ⁻²

Nos données cinétiques nous ont permis d'estimer les paramètres d'*Arrhenius* par la méthode des moindres carrés¹⁰). Le tableau IV rassemble ces valeurs ainsi que les écarts types correspondants (σ).

Dans le tableau V nous comparons les données cinétiques relatives aux dérivés du benzophénanthrène-3,4 substitués en position 2 à celles des dérivés correspondants du phénanthrène substitués en 9; pour chaque réaction étudiée et pour les deux types de structure aromatique, on y trouve la valeur des paramètres d'*Arrhenius* et de la constante de vitesse à une température commune.

Tableau IV.

Paramètres d'*Arrhenius* des réactions suivantes:

- I. Echange S_N2: KI + chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 (acétone anhydre).
- II. Solvolysé id. dans eau 49,3% — dioxanne 50,7%.
- III. Solvolysé id. dans eau 20,5% — dioxanne 79,5%.
- IV. Solvolysé id. dans eau 5,8% — acide formique 34,0% — dioxanne 60,2%.
- V. Solvolysé id. dans eau 6,1% — acide formique 54,1% — dioxanne 39,8%.
- VI. Hydrolyse, par la soude caustique, du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle (éthanol 85%).

Réaction	E kcal/m	σ (E) kcal/m	log PZ	σ (log PZ)
I	19,0	0,1	11,38	0,07
II	28,02	0,03	14,27	0,03
III	25,2	0,1	10,86	0,06
IV	25,38	0,07	11,81	0,05
V	20,94	0,06	10,03	0,04
VI	16,4	—	8,8	—

L'examen du tableau V indique que pour l'échange S_N2 avec l'iode de potassium, le comportement cinétique du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 et celui du chlorométhyl-9-phénanthrène sont très voisins. La comparaison des données se rapportant à l'hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle et du phénanthroate-9 d'éthyle conduit à des conclusions semblables.

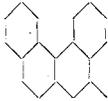
On peut en déduire que, pour ces réactions S_N2 ou S_N2 lim., l'effet de gauchissement du reste benzophénanthryle-3,4 n'a pratiquement pas d'influence sur la réactivité en chaîne latérale.

¹⁰) S. Huyberechts, A. Halleux & P. Kruijs, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

En ce qui concerne les réactions de solvolysse dont le mécanisme est plus ou moins voisin de la limite S_N1 , il apparaît que le chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 présente une réactivité moindre que celle du chlorométhyl-9-phénanthrène. Toutefois, la différence de comportement n'est pas nécessairement due à la non-planéité de la structure tétracyclique; on sait⁷⁾ que pour de telles réactions, l'effet de solvatation peut expliquer des divergences de ce type.

Tableau V.

Comparaison des données cinétiques pour les couples: chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 / chlorométhyl-9-phénanthrène et benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle / phénanthroate-9 d'éthyle, pour diverses réactions.

Réaction						
	E kcal/m	log PZ	k	E kcal/m	log PZ	k
I	18,23 ³⁾	10,79	2,64 · 10 ⁻³ (25 ⁰)	19,0	11,38	2,81 · 10 ⁻³ (25 ⁰)
II	24,67 ⁷⁾	11,89	5,61 · 10 ⁻⁷ (25 ⁰)	28,02	14,27	5,28 · 10 ⁻⁷ (25 ⁰)
III	22,61 ⁷⁾	8,72	1,37 · 10 ⁻⁸ (25 ⁰)	25,2	10,86	2,51 · 10 ⁻⁸ (25 ⁰)
IV	23,72 ³⁾	10,04	4,41 · 10 ⁻⁸ (25 ⁰)	25,38	11,81	1,59 · 10 ⁻⁷ (25 ⁰)
V	25,05 ³⁾	11,82	2,81 · 10 ⁻⁷ (25 ⁰)	20,94	10,03	4,71 · 10 ⁻⁶ (25 ⁰)
VI	16,13 ⁴⁾	8,62	2,14 · 10 ⁻³ (40 ⁰)	16,4	8,8	2,2 · 10 ⁻³ (40 ⁰)

II. Partie expérimentale.

A. Synthèse du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle. 1^o *Bromo-1-méthyl-2-naphtalène*: obtenu par bromation, à température ordinaire, du méthyl-2-naphtalène en solution dans le sulfure de carbone¹¹⁾. Eb. 165—170⁰/13 mm.

2^o *Bromo-1-bromométhyl-2-naphtalène*: préparé par bromation du bromo-1-méthyl-2-naphtalène à 240⁰—245⁰¹¹⁾. Eb. 195—215⁰/13 mm; F. 107⁰ (alcool).

3^o *Bromo-1-naphtaldéhyde-2*. Ce dérivé a été préparé par Mayer & Sieglitz¹¹⁾ avec un mauvais rendement. Hewett¹²⁾ a proposé un procédé plus avantageux (rdt. 42,4%), mais, nous basant sur une étude d'Angyal & Rassack¹³⁾, nous avons réussi à améliorer nettement le rendement de la réaction.

20 g de bromo-1-bromométhyl-2-naphtalène et 11 g d'hexaméthylène-tétramine sont chauffés à reflux 1 1/2 h dans 100 ml de chloroforme. On isole 28 g de sel quaternaire que l'on chauffe 2 h à reflux dans 90 ml d'acide acétique à 50%. On ajoute alors 25 ml de HCl concentré et on chauffe 15 min. Après avoir ajouté 15 ml d'eau, on laisse cristalliser l'aldéhyde. On recristallise dans l'acide acétique. F. 116—118⁰. Rdt. 61,5%.

4^o *Acide α -phényl- β -(bromo-1-naphtyl-2)-acrylique*: préparé suivant la méthode de Hewett¹²⁾ par condensation du phénylacétate de sodium et du bromo-1-naphtaldéhyde-2 (anhydride acétique). F. 211—213⁰.

5^o *Acide benzophénanthrène-3,4-carboxylique-2*: obtenu par fusion potassique de l'acide précédent, à 260⁰¹²⁾. Le produit réactionnel est repris par de l'eau et la solution est neutralisée, puis décolorée au noir animal. On précipite ensuite l'acide benzophéna-

¹¹⁾ F. Mayer & A. Sieglitz, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 1851 (1922).

¹²⁾ C. L. Hewett, J. chem. Soc. **1940**, 295, 297.

¹³⁾ S. J. Angyal & R. Rassack, J. chem. Soc. **1949**, 2706.

thène-3,4-carboxylique-2 par addition de HCl. On recristallise dans l'acide acétique. F. 231,5—233°.

6° *Benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle*. Ce dérivé, qui n'a jamais été décrit, a été préparé d'après la méthode de Fischer.

5 g d'acide benzophénanthrène-3,4-carboxylique-2 sont chauffés 3 h à reflux dans 40 ml d'alcool éthylique saturé de HCl. L'ester cristallise lors du refroidissement. Recristallisé dans l'éther de pétrole (fraction 80—90°), il se présente sous forme de plaquettes jaunâtres. F. 97—98°. Rdt. 92,6%.

$C_{21}H_{16}O_2$ (300,3) Calculé C 84,0 H 5,4% Trouvé C 84,3 H 5,4%

B. Synthèse du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4. 1° *Hydroxyméthyl-2-benzophénanthrène-3,4*¹⁴): obtenu par réduction de l'acide benzophénanthrène-3,4-carboxylique-2, par $LiAlH_4$ en excès (2,5 à 3 fois). L'acide, étant très peu soluble dans l'éther, a été placé dans un appareil de Soxhlet à écoulement continu. On recristallise l'alcool dans le chloroforme. F. 151—152°. Rdt. 90 à 94%.

$C_{19}H_{14}O$ (258,302) Calculé C 88,26 H 5,41% Trouvé C 88,21 H 5,50%

2° *Chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4*. Dans la solution de 5,5 g d'hydroxyméthyl-2-benzophénanthrène-3,4 dans 500 ml de benzène anhydre on fait barboter 12 h un courant de HCl gazeux et sec en présence de $CaCl_2$ anhydre. La solution benzénique est lavée rapidement avec une solution aqueuse de CO_3Na_2 à 10%, puis à l'eau. Elle est ensuite séchée sur du CO_3K_2 anhydre. On chasse la moitié du benzène sous vide, en évitant de chauffer, et on ajoute 250 ml d'éther de pétrole (100—135°). Le chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4 précipite. On le recristallise dans l'éther de pétrole (60—80°). F. 98°. Rdt. 42,5%.

$C_{19}H_{13}Cl$ Calculé C 82,45 H 4,73 Cl 12,82%
(276,731) Trouvé „ 82,40 „ 4,78 „ 12,80%

C. Mesures cinétiques. Les détails expérimentaux concernant les méthodes utilisées ont fait l'objet de publications précédentes⁴)⁹).

Nous remercions (*P.J.C.F.*) le *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique* (F.N.R.S.) et (*M.P.*) l'*Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture* (I.R.S.I.A.) pour leur appui moral et financier.

Nous remercions également le *Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire* qui nous a fait bénéficier d'un subside.

Les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés ont été effectués par les soins du *Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université de Bruxelles*, à qui nous exprimons notre reconnaissance.

RÉSUMÉ.

L'étude cinétique de réactions impliquant des dérivés du benzophénanthrène-3,4, substitués en position 2, (solvolyses et échange S_N2 avec l'iodure de potassium du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4; hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle) montre que la réactivité de ces produits est comparable à celle des dérivés correspondants du phénanthrène substitués en 9.

On peut en déduire que la non-planéité des noyaux aromatiques condensés dans le benzophénanthrène-3,4 n'a pratiquement pas d'influence sur la réactivité en chaîne latérale.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique.

¹⁴) La mise au point de ce stade a été effectuée par plusieurs étudiants de seconde licence, sous la direction de M^{me} D. Bogaert, chef de travaux. Nous les en remercions très sincèrement.