

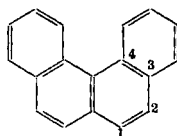
**56. Etudes cinétiques**  
**dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques**

**VI. Hydrolyse basique du**  
**benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle<sup>1)</sup>**

par **M. Planchon, P. J. C. Fierens<sup>2)</sup>** et **R. H. Martin**

(21 I 59)

Dans un travail précédent<sup>3)</sup>, nous avons étudié la réactivité des dérivés éthoxy-carbonylés et chlorométhylés substitués en position 2 du benzophénanthrène-3,4. Cette recherche avait été entreprise dans le but d'examiner l'influence de la torsion de la molécule de benzophénanthrène-3,4 sur sa réactivité.



En effet, l'étude cristallographique de HERBSTEIN & SCHMIDT<sup>4)</sup>, et les travaux théoriques de SENENT & HERRAEZ<sup>5)</sup> montrent clairement que le benzophénanthrène-3,4 est déformé. Ces auteurs sont cependant loin d'être d'accord sur l'importance de cette déformation qui pourrait être moins grande que l'on ne le pensait à l'origine.

Nos études<sup>3)</sup> de solvolyses du chlorométhyl-2-benzophénanthrène-3,4, de l'échange  $S_N2$  entre cet halogénure et l'iodure de potassium, et de l'hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle montrent que le gauchissement du système benzophénanthrénique n'a pratiquement pas d'influence sur la réactivité d'une chaîne latérale fixée en position 2.

Afin de vérifier si cette conclusion présente un caractère général, nous avons étudié la réactivité d'un substituant éthoxycarbonylé fixé en position 1. Ce dérivé a été choisi car, d'après les résultats de HERBSTEIN & SCHMIDT<sup>4)</sup>, l'effet de la torsion sur le sommet 1 du benzophénanthrène-3,4 devrait être l'inverse de celui exercé en position 2.

**Résultats cinétiques.** – Nous avons estimé les paramètres d'ARRHENIUS relatifs à l'hydrolyse basique du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle dans un

<sup>1)</sup> Pour I et V, voir respectivement: P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, *Helv.* **38**, 2009 (1955); P. J. C. FIERENS & J. BERKOWITZ, *Tetrahedron* **1**, 129 (1957). Note: la troisième partie de cette série n'a pas été publiée.

<sup>2)</sup> Adresse actuelle: Université Officielle du Congo Belge et du Ruanda Urundi à Elisabethville.

<sup>3)</sup> Mlle J. BRÄNDLI, Mlle E. DUJARDIN, P. J. C. FIERENS, R. H. MARTIN & M. PLANCHON, *Helv.* **39**, 1501 (1956).

<sup>4)</sup> F. H. HERBSTEIN & G. M. J. SCHMIDT, *J. chem. Soc.* **1954**, 3302.

<sup>5)</sup> S. SENENT & M. A. HERRAEZ, *An. Real Soc. esp. Fis. y Quim.* **53 B**, 325 (1957).

mélange d'eau (15%) et d'éthanol (85%) (en poids). Les mesures cinétiques ont été effectuées suivant la méthode de EVANS, GORDON & WATSON<sup>6)</sup>.

Les constantes cinétiques  $k_2$  (v. tableau I), exprimées en  $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$ , ont été calculées par la formule simplifiée du second ordre et nous avons corrigé les concentrations pour tenir compte de l'expansion thermique du solvant (coefficient 0,00112<sup>7)</sup>.

Tableau I

t = température exprimée en °C, n = nombre de mesures, a = concentration initiale en ester et en hydroxyde de sodium exprimée en  $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $k_2$  = vitesse spécifique observée

t	35°	60,7°	70°	70°
n	8	9	4	5
a	0,00398	0,00398	0,00400	0,00396
$k_2$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$

Par suite de la faible solubilité de l'ester étudié, nous avons dû utiliser une concentration inférieure à celle mise en œuvre précédemment. Nous avons cependant montré que la force ionique du milieu n'a aucune influence sur la constante de vitesse<sup>7)</sup>. Le seul inconvénient que cette modification entraîne est la perte de précision des dosages volumétriques.

Le tableau II donne les valeurs des paramètres d'ARRHENIUS, ainsi que les écarts types correspondants, estimés par la méthode des moindres carrés<sup>8)</sup>.

Tableau II

E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	$k_2$ (25°)
16,39	0,20	8,66	0,13	$4,40 \cdot 10^{-4}$

Les résultats relatifs au benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle, benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle et phénanthrène-carboxylate-9 d'éthyle<sup>7)</sup> sont comparés dans le tableau III.

Tableau III

Ester	E	log PZ	$k_2$ (25°)
Benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle . .	16,39	8,66	$4,40 \cdot 10^{-4}$
Benzophénanthrène-3,4-carboxylate-2 d'éthyle . .	16,4	8,8	$5,89 \cdot 10^{-4}$
Phénanthrène-carboxylate-9 d'éthyle . . . . .	16,13	8,62	$6,17 \cdot 10^{-4}$

Une influence de la torsion de la molécule de benzophénanthrène-3,4 sur sa réactivité devrait se traduire par une différence de vitesse de réaction, d'énergie d'activation et de facteur de fréquence, pour les chaînes latérales fixées en position 1 et 2, étant donné la différence des déformations affectant ces sommets<sup>4)</sup>. Ces valeurs devraient également s'écarter de celles relatives au phénanthrène-carboxylate-9 d'éthyle.

<sup>6)</sup> D. P. EVANS, J. GORDON & H. B. WATSON, J. chem. Soc. **1937**, 1430.

<sup>7)</sup> M. ADAM-BRIERS, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, Helv. **38**, 2021 (1955).

<sup>8)</sup> S. HUYBRECHTS, A. HALLEUX & P. KRUYTS, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

Notons d'autre part que toutes ces positions possèdent approximativement le même indice de valence libre et sont par conséquent comparables<sup>7)</sup>.

Nos résultats cinétiques indiquent une même réactivité des trois chaînes éthoxy-carbonylées.

Ces données peuvent être rapprochées des résultats de LEVY, NEWMAN & SZWARC<sup>9)</sup> qui ont déterminé les affinités méthyles d'une série de dérivés du benzophénanthrène-3,4. Il ressort de ce travail que seuls les dérivés plus encombrés que le benzophénanthrène-3,4, et par conséquent plus déformés, présentent une variation de réactivité pouvant être attribuée à la torsion.

De toutes ces recherches, on peut conclure que la déformation de la molécule de benzophénanthrène-3,4 est trop faible pour influencer sensiblement sa réactivité et celle de ses dérivés.

**Synthèse du benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle.** — *Bromo-1-bromo-méthyl-2-naphtalène* (F. 107°): obtenu à partir de méthyl-2-naphtalène, d'après les indications de MAYER & SIEGLITZ<sup>10)</sup>.

*Acide  $\alpha$ -(bromo-1-naphtyl-2)- $\beta$ -phényl-acrylique* (F. 205–206°): cf. NEWMAN & KOSAK<sup>11)</sup>.

*Benzophénanthrène-3,4-carboxylate-1 d'éthyle* (F. 82–83°): cf. HEWETT<sup>12)</sup>.

**Mesures cinétiques.** — Les détails expérimentaux concernant la méthode utilisée dans ce travail ont fait l'objet de publications antérieures<sup>3)7)</sup>.

L'un de nous (M.P.) remercie l'*Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture* (IRSIA), de son appui moral et financier.

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

#### SUMMARY

ARRHENIUS parameters of the alkaline hydrolysis of ethyl 3,4-benzophenanthrene-1-carboxylate in water (15%) - ethanol (85%) have been determined:  $E = 16,39$  kcal,  $\log PZ = 8,66$ ,  $k_2$  (25°C) =  $4,40 \cdot 10^{-4}$ . These results indicate that the rate constant of this reaction is not affected by the non planar nature of the 3,4-benzophenanthrene system.

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

<sup>9)</sup> M. LEVY, M. S. NEWMAN & M. SZWARC, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4225 (1955).

<sup>10)</sup> F. MAYER & A. SIEGLITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 1851 (1922).

<sup>11)</sup> M. S. NEWMAN & A. I. KOSAK, J. org. Chemistry **14**, 375 (1949).

<sup>12)</sup> C. L. HEWETT, J. chem. Soc. **1938**, 1286; C. L. HEWETT & J. L. EVERETT, *ibid.* **1940**, 1159.