

Chlorométhyl-4-pyrène: ce produit a été synthétisé selon la méthode de M. DE CLERCQ et R. H. MARTIN¹²⁾.

B. Mesures cinétiques. – Les détails expérimentaux concernant les méthodes utilisées ont fait l'objet de publications antérieures³⁾.

L'un de nous (M.P.) remercie l'*Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture* (IRSIA) pour 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 have been determined (a) for the solvolysis of 1-, 3- and 4-chloromethylpyrene in different solvents (Table II) and (b) for the S_N-2 reaction of 1- and 4-chloromethylpyrene with KI in acetone (Table IV). Taking into account previous results, it is shown that 3-chloromethylpyrene has an apparently abnormally high rate constant in solvolysis reactions.

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

¹²⁾ M. DE CLERCQ & R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges **64**, 367 (1955).

58. Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques VIII. Alcoolyse des chlorures d'acides d'hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés¹⁾

par G. Geuskens, M. Planchon, J. Nasielski et R. H. Martin

(21 I 59)

Nous avons montré dans un travail précédent²⁾ que la constante de vitesse de l'hydrolyse basique des esters Ar-COOEt varie en raison inverse de l'indice de valence libre du sommet correspondant de l'hydrocarbure Ar-H. Par contre, lorsque l'on soumet les dérivés chlorométhylés Ar-CH₂Cl à des réactions d'échange S_N-2 (KI dans l'acétone anhydre) et de solvolysc (eau-acide formique-dioxane), on constate que la séquence des réactivités est la même que celle des indices de valence libre³⁾.

Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à l'alcoolyse d'une série de chlorures d'acides d'hydrocarbures polycycliques aromatiques:



¹⁾ Pour I et VII, voir respectivement: P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, Helv. **38**, 2009 (1955); M. PLANCHON, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, Helv. **42**, 517 (1959).

²⁾ M. ADAM-BRIERS, P. J. C. FIERENS & R. H. MARTIN, Helv. **38**, 2022 (1955).

³⁾ P. J. C. FIERENS, H. HANNAERT, R. H. MARTIN & J. VAN RYSELBERGE, Helv. **38**, 2009 (1955).

En effet, il y a de bonnes raisons de penser^{4) 5)} que le mécanisme de l'alcoolyse des chlorures de benzoyle substitués est du même type que celui de l'hydrolyse basique des esters.

Tableau I. Réaction $Ar-COCl + CH_3OH$. Solvant méthanol-acétone 1:1

t = température exprimée en °C, n = nombre de mesures, a = concentration initiale en chlorure d'acide exprimée en mole·litre⁻¹, k_1 = vitesse spécifique

Chlorure de	t	n	a	k_1
Benzoyle	-10°	20	0,0601	$6,75 \cdot 10^{-5}$
	0°	20	0,0592	$1,77 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	0,0583	$5,02 \cdot 10^{-4}$
	20°	20	0,0577	$1,00 \cdot 10^{-3}$
	20°	20	0,0577	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Naphtoyle-1	-10°	17	0,0555	$1,01 \cdot 10^{-4}$
	0°	20	0,0548	$2,72 \cdot 10^{-4}$
	0°	20	0,0539	$2,69 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	0,0530	$7,79 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	0,0530	$7,79 \cdot 10^{-4}$
Naphtoyle-2	-10°	19	0,0555	$6,38 \cdot 10^{-5}$
	0°	20	0,0549	$1,70 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	0,0540	$5,00 \cdot 10^{-4}$
	20°	20	0,0533	$9,72 \cdot 10^{-4}$
	20°	20	0,0533	$9,72 \cdot 10^{-4}$
	20°	17	0,0533	$9,73 \cdot 10^{-4}$
Phénanthrène-carbonyle-9	-10°	20	0,0525	$9,99 \cdot 10^{-5}$
	0°	20	0,0535	$2,78 \cdot 10^{-4}$
	0°	20	0,0518	$2,79 \cdot 10^{-4}$
	12°	16	0,0509	$8,98 \cdot 10^{-4}$
	12°	16	0,0509	$8,98 \cdot 10^{-4}$
	20°	20	0,0521	$1,83 \cdot 10^{-3}$
Chrysène-carbonyle-2	-11°	20	— *)	$2,06 \cdot 10^{-4}$
	0°	20	—	$6,51 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	—	$1,99 \cdot 10^{-3}$
	12°	20	—	$2,02 \cdot 10^{-3}$
	12°	20	—	$2,02 \cdot 10^{-3}$
	20°	20	—	$4,21 \cdot 10^{-3}$
Pyrène-carbonyle-3	-21°	20	— *)	$7,39 \cdot 10^{-5}$
	0°	20	—	$9,63 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	—	$3,46 \cdot 10^{-3}$
	12°	20	—	$3,46 \cdot 10^{-3}$
	12°	20	—	$3,49 \cdot 10^{-3}$
Pyrène-carbonyle-4	-10°	20	— *)	$1,08 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	—	$7,55 \cdot 10^{-4}$
	12°	20	—	$7,54 \cdot 10^{-4}$
	20°	20	—	$1,41 \cdot 10^{-3}$
	20°	20	—	$1,41 \cdot 10^{-3}$
	20°	20	—	$1,41 \cdot 10^{-3}$
*) Etant donné la faible solubilité de ce produit dans le milieu réactionnel, nous avons travaillé sur des solutions de titre inconnu et nous avons admis que la variation de conductivité était linéaire avec la concentration.				

⁴⁾ G. E. K. BRANCH & A. C. NIXON, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2499 (1936).








⁵⁾ D. A. BROWN & R. F. HUDSON, J. chem. Soc. **1953**, 883.

I. Résultats cinétiques. – Nous avons estimé les paramètres d'ARRHENIUS relatifs à l'alcoolyse, dans un mélange méthanol-acétone 1:1, des chlorures de benzoyle, naphtoyle-1, naphtoyle-2, phénanthrène-carbonyle-9, chrysène-carbonyle-2, pyrène-carbonyle-3 et pyrène-carbonyle-4⁶⁾.

Le degré d'avancement des réactions a été suivi par une méthode conductométrique analogue à celle déjà décrite⁷⁾. Les constantes de vitesse k_1 , exprimées en sec^{-1} , ont été calculées par la formule du premier ordre. Les concentrations ont été corrigées pour tenir compte du coefficient de dilatation thermique du solvant (0,001334)⁸⁾.

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les énergies d'activation (E) exprimées en kilocalories par mole, les logarithmes des facteurs de fréquence (log PZ), les écarts types correspondants (σ) (calculés par la méthode des moindres carrés)⁹⁾ et les valeurs les plus probables des constantes de vitesse à 25°.

Tableau II. *Solvolyse des substances du tableau I: paramètres*

Chlorure d'acide	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	k_1 (25°)
	13,64	0,014	7,16	0,011	$1,45 \cdot 10^{-3}$
	13,76	0,016	7,45	0,012	$2,26 \cdot 10^{-3}$
	13,96	0,071	7,41	0,055	$1,48 \cdot 10^{-3}$
	14,90	0,017	8,38	0,017	$2,81 \cdot 10^{-3}$
	14,77	0,021	8,63	0,016	$6,31 \cdot 10^{-3}$
	16,67	0,012	10,33	0,009	$1,27 \cdot 10^{-2}$
	13,12	0,009	6,94	0,007	$2,07 \cdot 10^{-3}$

II. Discussion des résultats cinétiques. – Contrairement aux prévisions basées sur les résultats obtenus par ADAM-BRIERS, FIERENS & MARTIN²⁾, la séquence des réactivités est sensiblement la même que celle des solvolyses des dérivés chlorométhylés³⁾ et l'inverse de celle observée dans le cas de l'hydrolyse basique des esters.

Le tableau III permet de comparer entre elles et aux indices de valence libre, les constantes de vitesse de l'alcoolyse des chlorures d'acides et de l'hydrolyse basique des esters.

⁶⁾ Numérotation d'après Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.

⁷⁾ P. J. C. FIERENS, A. HALLEUX & H. HANNAERT, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

⁸⁾ International Critical Tables, vol. III, p. 151.

⁹⁾ S. HUYBRECHTS, A. HALLEUX & P. KRUY, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

Tableau III. Comparaison des vitesses des réactions $Ar-COCl + CH_3OH$ et $Ar-COOEt + NaOH$

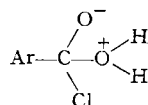
Nature de Ar	Alcoolyse des chlorures d'acides	Hydrolyse basique des esters	F_i (O. M.)
Phényle	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	0,398
Naphtyle-1	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$	0,452
Naphtyle-2	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,404
Phénanthryle-2	—	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,404
Phénanthryle-3	—	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,407
Phénanthryle-9	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	0,451
Chrysényle-2	$6,31 \cdot 10^{-3}$	—	0,457
Pyrényle-3	$1,27 \cdot 10^{-2}$	—	0,469
Pyrényle-4	$2,07 \cdot 10^{-3}$	—	0,394
Anthryle-9	—	$8,73 \cdot 10^{-6}$	0,520

A première vue, nos résultats sur l'alcoolyse des chlorures d'acides ne semblent pas compatibles avec le mécanisme proposé.

Or, certaines expériences⁴⁾ sur l'alcoolyse des chlorures de benzoyle substitués dans un mélange éthanol-éther (2:3) permettent de tracer une droite de HAMMETT à coefficient ρ positif. Ceci indique que la réaction est favorisée par les substituants capteurs d'électrons et obéit à un mécanisme limite¹⁰⁾. Par conséquent, la formation de la nouvelle liaison est le facteur prépondérant (mécanisme S_N2 limite).

En outre, de nouvelles données obtenues dans notre laboratoire, concernant l'influence des substituants sur la vitesse d'alcoolyse d'une série de chlorures de benzoyle dans le milieu que nous avons utilisé ici (méthanol-acétone 1:1), confirment l'existence d'un mécanisme du type S_N2 limite pour les dérivés qui ne sont pas substitués par de forts donneurs d'électrons.

De plus, dans le cas de l'hydrolyse de chlorures de benzoyle substitués, BUNTON, LEWIS & LLEWELLYN¹¹⁾ ont démontré, par l'utilisation d'isotopes, la présence d'un intermédiaire du type:



Un examen plus approfondi des données cinétiques rassemblées dans le tableau II, permet de mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire entre E et log PZ. Une telle relation, appelée relation isocinétique, peut être considérée comme un critère de mécanisme constant¹²⁾. Dans le cas qui nous occupe, elle suffit à prouver l'identité de mécanisme (S_N2 lim) pour le chlorure de benzoyle et les chlorures d'acides d'hydrocarbures polycycliques.

D'autre part, on sait que l'existence d'une relation isocinétique implique une température isocinétique¹²⁾, température à laquelle tous les dérivés réagissent à la même vitesse; aux températures inférieures à la température isocinétique, la vitesse de

¹⁰⁾ L. WILPUTTE-STEINERT, P. J. C. FIERENS & H. HANNAERT, Bull. Soc. chim. belges **64**, 628 (1955).

¹¹⁾ C. A. BUNTON, T. A. LEWIS & D. R. LLEWELLYN, Chemistry & Ind. **1954**, 1154.

¹²⁾ J. E. LEFFLER, J. org. Chemistry **20**, 1202 (1955).

réaction diminue avec l'accroissement de l'énergie d'activation tandis qu'aux températures supérieures, la réactivité augmente avec l'énergie d'activation.

Nos expériences d'alcoolyse des chlorures d'acides ayant été effectuées à une température moyenne (275° K) supérieure à la température isocinétique (estimée à 220° K), nous observons précisément l'ordre de réactivité prévu par la théorie.

Notons enfin que le pouvoir de conjugaison du radical Ar est d'autant plus grand que l'indice de valence libre du sommet correspondant dans l'hydrocarbure Ar-H est plus élevé¹³). Cet effet de conjugaison affectant essentiellement l'état initial Ar-COCl de la réaction d'alcoolyse des chlorures d'acides, on peut prévoir que l'énergie d'activation sera d'autant plus grande que les indices théoriques seront plus élevés. L'ordre des réactivités peut être interprété sur la base de cet effet de conjugaison, en tenant compte, bien entendu, de l'inversion due à la valeur de la température isocinétique.

L'ensemble de ces considérations justifie la séquence observée et confirme le mécanisme S_N2 limite des réactions d'alcoolyse des chlorures d'acides étudiés dans ce travail.

Partie expérimentale

A. Chlorures d'acides. - *Chlorure de benzoyle*: le chlorure de benzoyle pur TH. SCHUCHARDT a été rectifié. Eb. 197°/760 Torr.

Chlorure de naphtoyle-1: l'acide naphtoïque-1 est traité par le pentachlorure de phosphore¹⁴) et le produit est distillé à 168°/10 Torr.

Chlorure de naphtoyle-2: on a procédé comme pour le chlorure de naphtoyle-1¹⁵). F. 51° (éther de pétrole Eb. 40-60°).

Chlorure de phénanthrène-carbonyle-9: l'acide phénanthrène-carboxylique-9, obtenu par réaction de GRIGNARD sur le bromo-9-phénanthrène, est traité par le chlorure de thionyle¹⁶). On distille le chlorure d'acide à pression réduite, puis on le recristallise dans le benzène. F. 102°.

Chlorure de chrysène-carbonyle-2: l'acétyl-2-chrysène est transformé en acide par la réaction haloforme. Par action du chlorure de benzoyle, on obtient le chlorure d'acide¹⁷). On recristallise dans le benzène. F. 167°.

Chlorure de pyrène-carbonyle-3: l'acide pyrène-carboxylique-3, obtenu par la méthode de VOLLMANN¹⁸) est traité par le chlorure de benzoyle. Le chlorure d'acide est recristallisé dans le benzène. Rendement 45%. F. 141°.

Chlorure de pyrène-carbonyle-4: l'acide pyrène-carboxylique-4 est traité par le chlorure de benzoyle. Le chlorure d'acide est recristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole (Eb. 60 à 80°)¹⁸). Rendement 55%. F. 166-167°.

B. Solvants. - L'acétone pour analyse U.C.B. a été traitée selon la méthode de CONANT & KIRNER¹⁹), puis distillée sur colonne WIDMER.

Le méthanol pour analyse U.C.B. a été séché à reflux sur méthylate de magnésium et distillé sur colonne WIDMER.

C. Mesures cinétiques. - Les mesures cinétiques ont été effectuées selon une méthode conductométrique déjà décrite⁷). La détermination du degré d'avancement par cette méthode nécessitant la connaissance des concentrations correspondant aux conductivités lues sur l'appareil de mesure, nous avons établi des courbes d'étalonnage conductivité-concentration en HCl à dix températures allant de -10° à 60°.

¹³) B. & A. PULLMAN, Les Théories électroniques de la Chimie organique. Masson (1952), p. 174.

¹⁴) D. A. SHIRLEY, Preparation of Organic Intermediates. J. Wiley (1951), p. 209.

¹⁵) Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 629.

¹⁶) C. W. SHOPPEE, J. chem. Soc. 1933, 37.

¹⁷) K. FUNKE & E. MÜLLER, J. prakt. Chem. 144, 242 (1936).

¹⁸) H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL & H. STREEK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 (1937).

¹⁹) J. B. CONANT & W. R. KIRNER, J. Amer. chem. Soc. 46, 245 (1924).

Nous remercions (G.G. et M.P.) l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA) pour 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 have been determined for the solvolysis of a series of acid chlorides of polycyclic aromatic hydrocarbons in methanol-acetone (1:1) (Table II). The fact that the solvolyses were carried out at an average temperature (275° K) situated above the isokinetic temperature (estimated to be 220° K) explains why the sequence observed is the reverse of the one obtained in the case of the alkaline hydrolysis of the corresponding esters.

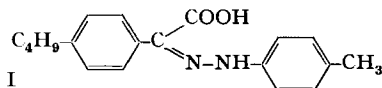
Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique

59. *syn-anti*-Isomerie bei Arylhydrazonen von Arylgyoxylsäuren

von Ch. Vogel und M. Matter

(24. I. 59)

Im Zusammenhang mit heilmittelchemischen Untersuchungen synthetisierten wir eine Anzahl von Arylhydrazonen von Arylgyoxylsäuren und fanden, dass geeignet substituierte Vertreter dieser Stoffklasse interessante pharmakologische Eigenschaften haben¹⁾. Als besonders aktiv und wenig giftig erwies sich das *p*-Tolylhydrazon der (*p*-(*n*)-Butylphenyl)-glyoxylsäure (I).



Diese Verbindung zeigte auch in analysenreiner Form einen Doppel-Smp. Da Hydrazone zu geometrischer Isomerie befähigt sind, lag die Vermutung nahe, dass in der Verbindung I ein Gemisch der *syn-anti*-isomeren Formen vorlag. Wir überprüften daher das Hydrazon I im Papierchromatogramm auf seine Einheitlichkeit und fanden unsere Vermutung bestätigt, indem Verbindung I zwei Flecken von ungefähr gleich grosser Farbintensität auf dem Papier hervorrief.

Mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazonen von α -Ketocarbonsäuren sind papierchromatographische Trennungen schon von anderen Autoren durchgeführt worden²⁾. Im Gegensatz zu diesen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen besitzt das Hydrazon I keine genügend intensive Eigenfarbe, um seinen Standort auf dem Papier ohne Hilfsmittel erkennen zu lassen. Zur Sichtbarmachung der Flecken wurde daher der rote Farbstoff benutzt, der bei der Kupplung von 2,5-Dichlorphenyldiazoniumchlorid mit I entsteht. Wie die Synthese im präparativen Maßstab ergab, besitzt der Farbstoff

¹⁾ HACO AG., Schweiz. Patentgesuch Nr. 51 129 vom 1. Oktober 1957.

²⁾ Literaturübersicht in E. LEDERER & M. LEDERER, Chromatography, 2nd Ed., Elsevier 1957, S. 194.