

183. Substitution électrophile aromatique. III¹⁾. Étude cinétique de l'iodo-déstannylation de dérivés benzéniques substitués et polycycliques aromatiques

par O. Buchman, M. Grosjean et J. Nasielski²⁾

(29 VI 64)

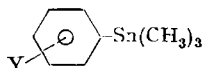
L'étude du lien structure-réactivité en substitution électrophile aromatique se heurte généralement à des difficultés dues à la complexité du mécanisme et à la formation simultanée d'isomères dont la séparation est souvent laborieuse; il est cependant possible de simplifier le problème en étudiant le déplacement d'un groupe préalablement fixé sur le noyau aromatique. L'attention des chercheurs s'est principalement portée sur les réactions qui consistent à déplacer un groupe R_nM (M représente un atome de métal polyvalent directement fixé au noyau aromatique) par un attaquant électrophile du type X_2 , H^+ ou $Hg(OCOCH_3)_2$.

Les travaux effectués par EABORN et coll., par l'école de BENKESER et par NASIELSKI & PLANCHON ont été consacrés aux réactions de protono-[1] [3-7], de bromo-[8] et de mercuro-désilylation [9]; ces études ont fourni des résultats intéressants sur les effets de substituants en S_EAr . Les réactions de démercuration ont également été examinées par différents auteurs [10].

Les réactions de démétallation ont en outre permis à EABORN et coll. d'étudier l'influence de la nature du groupe éliminé sur le mécanisme et la vitesse de la réaction, par la mesure de la réactivité d'une série de composés du type $ArMR_3$ (M étant un atome du groupe IV du tableau périodique) vis-à-vis de H^+ ou de X_2 [11] [12] [13].

L'action de l'iode en milieu méthanolique sur des dérivés $Ar-M(CH_3)_3$ semblait dès lors particulièrement intéressante à étudier, ce réactif permettant de mesurer la réactivité des dérivés de l'étain et du plomb dans des conditions expérimentales identiques [2]. Le présent travail montrera dans quelle mesure la réaction d'iodo-déstannylation peut être appliquée à l'étude de la substitution électrophile aromatique.

La première partie de notre étude apporte la preuve de ce que cette réaction est effectivement une substitution électrophile aromatique, le critère utilisé étant la mesure des effets de substituants dans des dérivés de formule générale



BOTT, EABORN & WATERS [13] ont réalisé l'iodo-démétallation d'une série très étendue de dérivés du même type, en solution dans le tétrachlorure de carbone. Nous discuterons de leurs résultats en même temps que des nôtres.

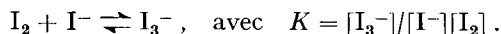
La deuxième partie de notre étude porte sur l'application de la même réaction aux dérivés aromatiques polycycliques condensés.

¹⁾ Pour I et II, voir respectivement [1] et [2]. - Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1688.

²⁾ Associé du FONDS NATIONAL BELGE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

Résultats expérimentaux. — DELHAYE, NASIELSKI & PLANCHON [2] ont montré que la réaction $\text{Ar-Sn}(\text{CH}_3)_3 + \text{I}_2 = \text{Ar-I} + (\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. L'équation de vitesse est donc $v = k_2[\text{Ar-SnR}_3][\text{I}_2]$. Le degré d'avancement des réactions est suivi par spectrophotométrie.

Les expériences ont été réalisées dans le méthanol en présence d'un grand excès d'ions I^- . En effet, l'iodure de triméthylétain formé fait apparaître des ions I^- qui complexent I_2 dans une réaction d'équilibre:



La valeur de la constante K a été déterminée à plusieurs températures; ces résultats sont rassemblés dans le tableau I³⁾.

L'excès d'ions I^- introduit dans le milieu réactionnel supprime donc les variations de concentration en iode; de plus, l'équilibre de complexation étant déplacé en faveur de la formation du triiodure, il est possible de travailler à des concentrations effectives en I_2 très faibles, ce qui permet de mesurer facilement la vitesse, même dans le cas des composés les plus réactifs.

Tableau I. Variation de la constante d'équilibre $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ avec la température

t (°C)	$K \cdot 10^{-4}$	$\log_{10} K$	t (°C)	$K \cdot 10^{-4}$	$\log_{10} K$
1,4	4,21	4,62	19,6	1,85	4,27
2,8	4,23	4,63	19,6	1,79	4,25
2,8	4,46	4,65	20,0	1,78	4,25
10,0	3,07	4,49	25,3	1,48	4,17
10,0	2,98	4,47	26,0	1,37	4,14
11,7	2,74	4,44	30,2	1,08	4,03
18,8	1,92	4,28			

Le calcul par moindres carrés donne une droite d'équation $\log_{10} K = 1738/T$ (°K) - 1,683, correspondant à une enthalpie de réaction de $-7,95 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Résultats cinétiques. Pour chaque produit nous donnons successivement: la température t (°C); la concentration en dérivé organométallique $[\text{ArSnR}_3]$ en mole $\cdot \text{l}^{-1}$; la concentration initiale en triiodure, exprimée en densité optique par la relation $D_0 = \epsilon_{\text{I}_3^-}[\text{I}_3^-]$, avec $\epsilon_{\text{I}_3^-} = 26800$ à $365 \text{ m}\mu$; la constante de vitesse k_2 , exprimée en $\text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obtenue au départ de la constante de vitesse apparente multipliée par $K \cdot [\text{I}^-]$. Chaque constante de vitesse est la moyenne de 30 valeurs déterminées au cours de la cinétique. Les concentrations ont été corrigées pour la dilatation du solvant en fonction de la température. Les résultats détaillés obtenus pour chaque produit sont réunis dans le tableau II; nous avons rassemblé dans le tableau III les valeurs des paramètres d'ARRHENIUS et les constantes de vitesse les plus probables à 25°.

Nous nous sommes heurtés à certaines difficultés pour réaliser une thermostatisation correcte dans le spectrophotomètre, ce qui a provoqué une certaine dispersion des constantes de vitesse aux températures inférieures à 5°. De ce fait, la valeur des E et des $\log PZ$ peut être entachée d'une erreur d'environ une unité. L'essentiel de la

³⁾ Nous tenons à remercier Monsieur F. LAUREYS qui nous a permis de prendre connaissance du mode opératoire qu'il a mis au point pour déterminer cette constante d'équilibre et qui nous a communiqué certains résultats préliminaires.

Tableau II. Iodo-démétallation des aryltriméthylétains $Ar-Sn(CH_3)_3$

Ar = <i>para</i> -bromophényle, $\mu = 0,1$				Ar = phényle, $\mu = 0,1$			
t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2	t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2
3,1	$2,88 \cdot 10^{-3}$	0,587	48,7	1,0	$4,50 \cdot 10^{-3}$	1,49	189
3,3	$2,88 \cdot 10^{-3}$	0,567	48,7	1,0	$4,50 \cdot 10^{-3}$	1,45	189
11,6	$2,83 \cdot 10^{-3}$	1,200	67,6	10,5	$4,45 \cdot 10^{-3}$	1,45	271
12,2	$2,83 \cdot 10^{-3}$	1,200	71,4	19,9	$4,40 \cdot 10^{-3}$	1,42	361
20,1	$2,74 \cdot 10^{-3}$	0,551	97,8	19,9	$4,40 \cdot 10^{-3}$	1,44	359
20,4	$2,74 \cdot 10^{-3}$	0,531	99,9	30,9	$0,41 \cdot 10^{-3}$	1,46	564
24,5	$2,71 \cdot 10^{-3}$	1,155	115				
Ar = <i>mé</i> ta-tolyle, $\mu = 0,1$				Ar = <i>para</i> -tolyle, $\mu = 0,1$			
t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2	t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2
0,8	$3,03 \cdot 10^{-4}$	0,750	336	1,5	$10,02 \cdot 10^{-4}$	0,920	1200
1,0	$3,03 \cdot 10^{-4}$	0,800	331	1,6	$10,02 \cdot 10^{-4}$	0,920	1240
8,4	$3,01 \cdot 10^{-4}$	0,780	443	9,4	$9,94 \cdot 10^{-4}$	0,910	1500
8,7	$3,01 \cdot 10^{-4}$	0,780	455	9,4	$9,94 \cdot 10^{-4}$	0,870	1620
8,8	$3,01 \cdot 10^{-4}$	0,780	442	17,3	$9,85 \cdot 10^{-4}$	0,910	1990
15,4	$2,99 \cdot 10^{-4}$	0,780	562	17,8	$9,84 \cdot 10^{-4}$	0,870	2050
15,5	$2,99 \cdot 10^{-4}$	0,750	549	27,2	$9,74 \cdot 10^{-4}$	0,890	2640
19,6	$2,97 \cdot 10^{-4}$	0,970	647	27,5	$9,74 \cdot 10^{-4}$	0,880	2720
27,0	$2,94 \cdot 10^{-4}$	0,750	788				
Ar = <i>para</i> -anisyle, $\mu = 0,1$				Ar = naphthyle-2, $\mu = 0,01$			
t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2	t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2
- 8,5	$2,79 \cdot 10^{-4}$	1,060	14400	3,5	$6,10 \cdot 10^{-4}$	0,880	482
1,7	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0,647	18900	10,9	$6,05 \cdot 10^{-4}$	0,880	624
2,0	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0,600	19000	10,9	$6,05 \cdot 10^{-4}$	0,880	626
11,0	$2,73 \cdot 10^{-4}$	0,980	22900	19,7	$2,99 \cdot 10^{-4}$	1,77	882
20,2	$2,69 \cdot 10^{-4}$	0,910	29600	20,0	$2,99 \cdot 10^{-4}$	1,75	887
20,2	$2,69 \cdot 10^{-4}$	0,925	28400	20,0	$2,99 \cdot 10^{-4}$	1,75	895
26,8	$2,68 \cdot 10^{-4}$	0,960	34900	30,3	$2,95 \cdot 10^{-4}$	1,75	1190
28,1	$2,68 \cdot 10^{-4}$	0,940	34800	30,3	$2,95 \cdot 10^{-4}$	1,76	1170
Ar = naphthyle-1, $\mu = 0,01$				Ar = phénanthryle-9, $\mu = 0,01$			
t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2	t	$[ArSnR_3]$	D_0	k_2
0,3	$2,60 \cdot 10^{-4}$	0,901	372	0,8	$2,05 \cdot 10^{-4}$	0,70	303
0,3	$2,60 \cdot 10^{-4}$	0,907	366	10,4	$2,02 \cdot 10^{-4}$	1,23	430
10,8	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,912	525	10,4	$2,02 \cdot 10^{-4}$	1,23	425
19,3	$2,65 \cdot 10^{-4}$	0,812	819	20,1	$2,00 \cdot 10^{-4}$	1,21	617
30,0	$2,61 \cdot 10^{-4}$	0,778	1160	29,1	$1,98 \cdot 10^{-4}$	1,21	816
30,0	$2,61 \cdot 10^{-4}$	0,773	1120	29,6	$1,98 \cdot 10^{-4}$	1,24	857

discussion portant sur les constantes de vitesse à 25° (voisine de la température ambiante), nous n'avons pas essayé d'améliorer la reproductibilité des mesures aux basses températures.

Ordre par rapport à I⁻. Une série de mesures a été effectuée sur le *para*-bromophényl-triméthylétain, à différentes concentrations en iodure (v. tableau IV).

Tableau III. Paramètres d'ARRHENIUS pour l'iodo-démétallation des aryltriméthylétains

Ar dans Ar-Sn(CH ₃) ₃	E (kcal/mole)	log ₁₀ PZ	k ₂ ^{25°} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
<i>para</i> -bromophényle	6,7	7,0	121 (μ = 0,1)
phényle	6,0	7,1	507 (μ = 0,1)
<i>mé</i> ta-méthylphényle	5,5	6,9	759 (μ = 0,1)
<i>para</i> -méthylphényle	5,0	7,0	2510 (μ = 0,1)
<i>para</i> -méthoxyphényle	3,9	7,4	32400 (μ = 0,1)
naphtyle-1	6,3	7,7	1100 (μ = 0,01)
naphtyle-2	5,5	7,0	1020 (μ = 0,01)
phénanthryle-9	6,0	7,2	740 (μ = 0,01)

Tableau IV. Influence de la concentration en ions I⁻ sur la vitesse d'iodo-démétallation du *para*-bromophényl-triméthylétain

[I ⁻] (mole · l ⁻¹)	10 ⁻²	2,09 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²
k ₂ ^{20°} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)	98,4	103,3	104,4	89,5

Influence de la force ionique. La réaction d'iodo-déstannylation est sujette à un effet sel positif [2]. Espérant que cet effet de force ionique apporte des renseignements complémentaires sur la structure du complexe transitoire, nous avons mesuré la réactivité des dérivés benzéniques substitués à quatre concentrations en perchlorate de sodium, couvrant un domaine de concentrations totales en sels allant de 10⁻² à 10⁻¹ (au moins) mole · l⁻¹. Les résultats (v. tableau V) montrent que, pour chaque composé, log k₂ varie linéairement avec le logarithme de la force ionique. Bien que cette relation soit, dans certains cas, assez grossière, le coefficient angulaire α de chaque droite peut être considéré comme une représentation numérique de l'effet de force ionique.

Tableau V. Influence de la force ionique sur la vitesse d'iodo-démétallation des phényltriméthylétains substitués

<i>para</i> -méthoxy	μ = 10 ⁻²	10 ⁻¹	2 · 10 ⁻¹	4 · 10 ⁻¹	α = 0,30
	k ₂ ^{10°} = 6720	13300	14400	22100	
<i>para</i> -méthyle	μ = 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻¹	α = 0,07
	k ₂ ^{20°} = 1670	1880	1906	2056	
<i>mé</i> ta-méthyle	μ = 10 ⁻²	6 · 10 ⁻²	10 ⁻¹		α = 0,08
	k ₂ ^{20°} = 537	589	649		
non substitué	μ = 10 ⁻²	6 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻²	10 ⁻¹	α = 0,08
	k ₂ ^{20°} = 356	410	433	433	
<i>para</i> -bromo	μ = 10 ⁻²	6 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻²	10 ⁻¹	α = 0,04
	k ₂ ^{9,5°} = 65,9	67,0	69,2	69,2	

Discussion des résultats. - a) *Série benzénique.* Relation log k/σ⁺. BROWN & OKAMOTO [14] ont proposé une série de constantes de substituants σ⁺ répondant à une définition analogue à celle des constantes de HAMMETT, mais plus spécialement applicables aux réactions faisant apparaître une charge positive dans les noyaux benzéniques. En portant les valeurs de log k₂ en fonction des σ⁺, on obtient un graphique pratiquement linéaire, alors que la relation entre les log k et σ n'est pas

linéaire (fig. 1). Ce résultat montre que l'iodo-déstannylation obéit bien aux lois de la substitution électrophile aromatique.

Les grandeurs qui caractérisent la sensibilité de cette réaction aux effets de substituants sont: $\rho = -2,54$, $\log p_f = \log(k_{pTol}/k_{phén}) = 0,70$ et $S_f = \log(k_{pTol}/k_{mTol}) = 0,52$. Ces valeurs sont extrêmement basses par rapport aux valeurs que l'on obtient généralement en substitution électrophile aromatique et traduisent la faible sélectivité de l'iode dans cette réaction.

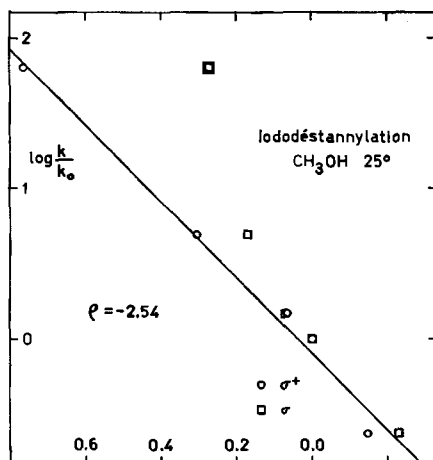


Fig. 1. Relation entre $\log(k/k_0)$ et σ (\square) ou σ^+ (\circ), en iodo-déstannylation

On ne peut cependant pas dire que la corrélation $\log k_2/\sigma^+$ soit excellente. En particulier, le point correspondant au dérivé bromé s'écarte notablement d'une droite qui passerait parfaitement par les quatre autres points. L'examen des résultats suggère qu'une équation du type YUKAWA & TSUNO [15] doit améliorer l'aspect du graphique, et si l'on admet que $\log(k/k_0) = \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$, les points se placent effectivement beaucoup mieux sur une droite pour laquelle $\rho = -2,96$ avec $r = 0,65$. Il est évident qu'une équation à quatre paramètres fournira toujours des corrélations plus précises qu'une équation qui n'en contiendrait que deux; nous hésitons cependant à faire appel à la relation de YUKAWA & TSUNO pour deux raisons:

1° nos résultats sont basés sur l'étude de cinq substrats seulement, ce qui limite nécessairement la confiance que l'on peut accorder aux paramètres obtenus;

2° les écarts que nous observons sont peut-être importants, mais ne sont pas suffisants pour justifier, nous semble-t-il, l'emploi d'une relation plus complexe, précisément à cause du petit nombre de résultats dont nous disposons. Seule une étude portant sur un grand nombre de dérivés permettrait de fixer le choix de la corrélation à utiliser.

BOTT, EABORN & WATERS [13] ont réalisé l'iodo-démétallation d'une série de phényltriméthylétains substitués, en solution dans le tétrachlorure de carbone. Il se fait que dans ce solvant la réaction est d'ordre deux par rapport à l'iode; de plus,

l'examen approfondi de l'effet des substituants a conduit ces auteurs à proposer pour l'état transitoire une structure particulière impliquant la formation d'un complexe π localisé. La corrélation $\log k/\sigma^+$ n'est pas très bien vérifiée, mais les auteurs signalent qu'il n'est pas possible d'obtenir un accord plus satisfaisant avec l'équation de YUKAWA & TSUNO. Il est néanmoins encourageant de constater que, même dans un solvant aussi peu polaire que le tétrachlorure de carbone, l'iodo-déstannylation obéit en gros aux lois de la substitution électrophile aromatique.

b) *Ordre par rapport à I⁻*. La constante de vitesse k_2 ne varie pas d'une façon significative en fonction de la concentration en iodure; ceci montre qu'il n'y a pas d'assistance nucléophile de la part des ions I⁻. En effet, l'équation de vitesse de la réaction avec assistance nucléophile serait:

$$v = k_2 [I_2] [ArSnR_3] + k_A [I_2] [I^-] [ArSnR_3],$$

ou encore:

$$v = (k_2 + k_A [I^-]) [I_2] [ArSnR_3].$$

La constante que l'on calcule à partir des mesures cinétiques est donc égale à l'expression qui se trouve entre parenthèses, et le fait qu'elle ne varie pas avec les changements de concentration en I⁻ impose $k_A = 0$.

c) *Effets sels en série benzénique*. Nous avons été frappés par le fait que les coefficients α , mesurant la sensibilité à la force ionique, suivent approximativement la séquence des σ^+ (v. tableau V). C'est ainsi que le *para*-bromophényl-triméthylétain, qui est le composé le moins réactif de la série, subit une accélération à peine supérieure aux erreurs expérimentales; pour le dérivé non substitué, l'accélération est d'environ 20% quand on passe de $\mu = 10^{-2}$ à $\mu = 10^{-1}$; enfin, le *para*-anisyl-triméthylétain, qui réagit 240 fois plus vite que le dérivé bromé, accuse une variation de vitesse d'environ 60%.

Si l'accélération observée était due à l'influence de la force ionique sur la réaction de complexation de l'iode par I⁻, elle devrait être identique pour tous les dérivés. De plus, il a été montré⁴⁾ qu'une augmentation de la concentration en sels provoque une augmentation de la complexation, ce qui se traduirait par une *diminution* de la vitesse globale de réaction.

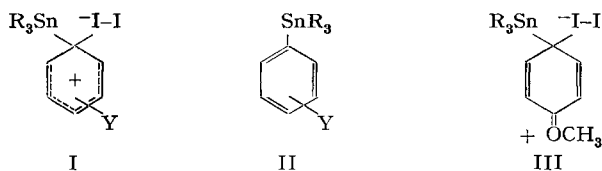
Il s'agit donc d'un effet de force ionique sur l'énergie libre d'activation de la réaction d'iodo-démétallation. Un sel dissous peut agir soit 1° sur les produits initiaux, soit 2° sur les complexes transitoires.

1° Le seul produit variant d'une réaction à l'autre est l'arylétaïn; c'est le seul également qui possède un moment dipolaire et dont l'état énergétique puisse être affecté par une variation de la force ionique. Cette influence, si elle existe, se traduira par une stabilisation qui évoluera parallèlement à la polarité du milieu, et conduirait à un effet de sel *ralentisseur*. L'effet de la force ionique sur l'état initial, considéré seul, ne permet donc pas d'expliquer les résultats expérimentaux.

2° Si l'on adopte pour le complexe transitoire la structure généralement admise pour les substitutions électrophiles aromatiques (I), on voit qu'une configuration de ce

4) M. GIELEN, résultat non publié.

type doit être beaucoup plus sensible à une variation du milieu qu'un produit de structure II⁵⁾.



On peut dès lors admettre que des sels ajoutés au milieu réactionnel modifieront principalement l'état énergétique du complexe transitoire, et ce dans le sens d'une stabilisation.

L'abaissement du niveau énergétique du complexe transitoire sera d'autant plus fort que les charges qu'il porte sont plus séparées. Si nous considérons les deux extrêmes de la série, à savoir le *para*-bromo- et le *para*-méthoxy-phényltriméthylétain, nous arrivons à la conclusion que la séparation des charges est beaucoup plus grande dans le dérivé méthoxylé. En effet, le groupe *para*-OCH₃ neutralise, par son effet électromère, une partie importante de la charge positive portée par le cycle; en d'autres termes, il existe pour le complexe transitoire une forme de résonance dans laquelle la séparation des centres de gravité des charges positives et négatives est importante (III). La contribution d'une telle forme est probablement négligeable dans le cas du dérivé bromé. Il est dès lors normal d'observer une accélération plus forte dans le cas du *para*-anisyl-triméthylétain que dans le cas du *para*-bromophényl-triméthylétain. La séparation des charges au niveau du complexe transitoire apparaît donc étroitement liée aux propriétés électroniques des substituants; il est donc raisonnable de s'attendre à observer une relation entre l'effet de force ionique et les constantes de substituants σ^+ .

d) *Dérivés polycycliques. Détermination de β apparent.* JENSEN [17] a montré qu'il existe une relation entre l'équation établie par BROWN et coll. [18] pour les réactions de dérivés benzéniques substitués: $\log p_f = b \log (p_f/m_f)$, et celle de DEWAR [19] correspondant à la substitution électrophile sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés: $RT \log k/k_0 = \beta_x (N_0 - N_t)$.

Pour trois séries de réactions: la nitration, la benzoylation et la chloration de dérivés benzéniques (substitués) et polycycliques aromatiques, étudiées chacune dans des conditions expérimentales identiques, on obtient une droite passant par l'origine lorsque l'on porte $\log p_f$ en fonction de β apparent; les valeurs de β apparent de nombreuses réactions peuvent dès lors être estimées si $\log p_f$ est connu, et connaissant le β apparent, il est possible d'évaluer les vitesses relatives de substitutions sur les positions de dérivés polycycliques pour lesquelles le «nombre de réactivité» N_t a été calculé.

Nous avons repris les résultats de NASIELSKI & PLANCHON [1] pour la protono-désilylation, et nous avons déterminé ainsi un cinquième point qui se situe avec une

⁵⁾ La structure proposée ici est provisoire; une forme cyclique comportant une attaque à quatre centres, a été proposée par SROCK & SPECTOR [16] pour interpréter la réactivité du phényltriméthylsilicium vis-à-vis du chlore et du chlorure d'iode. L'intervention d'un complexe de ce type ne modifierait en rien notre discussion, qui est basée sur la séparation des charges au niveau du complexe transitoire.

bonne approximation sur la droite en question (fig. 2). Tenant compte des résultats encourageants relevés en série benzénique, nous avons admis que l'iodo-déstannylation devait également figurer sur cette droite. Introduisant la valeur de $\log p_f = 0,70$ dans le graphique, on trouve $\beta = -2,4$ kcal pour cette réaction; cette valeur traduit encore une fois la faible sélectivité dans l'iodo-déstannylation.

D'autre part, nous avons porté $\log k/k_0$ en fonction de N_t (fig. 3); le coefficient angulaire de la droite passant par les points correspondant au phényl- et au naphtyl-2-triméthylétain vaut $\beta/2,3 RT$, permettant ainsi de déterminer le β apparent d'une manière indépendante de la précédente. On trouve $\beta = -2,6$ kcal. Les deux valeurs ainsi obtenues étant très voisines, on peut admettre que la droite de la figure 3 est significative; tout point qui s'en écarte fortement doit être considéré comme présentant une perturbation d'origine stérique.

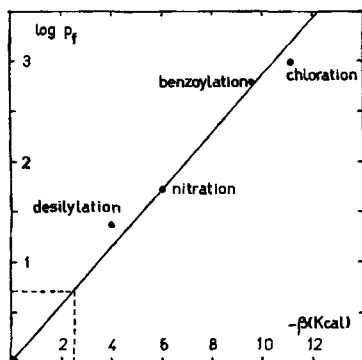


Fig. 2

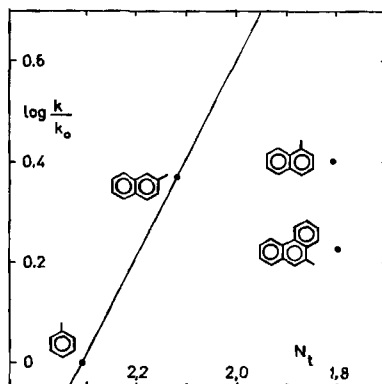


Fig. 3

Fig. 2. Relation entre $\log p_f$ (sensibilité aux effets de substituants en série benzénique) et $-\beta$ (sélectivité en série aromatique polycyclique). La droite passe par l'origine

Fig. 3. Relation entre $\log (k/k_0)$ en série aromatique polycyclique et les « nombres de réactivité » N_t

e) *Dérivés polycycliques. Effets stériques.* La très faible sélectivité de I_2 permet de prévoir que la réactivité sera peu modifiée par des variations de polarisabilité au niveau du carbone subissant la substitution. Toutefois, la séquence observée devrait rester celle des énergies de localisation: dans toutes les réactions de démétallation connues, et apparentées à la substitution électrophile aromatique, on observe la

Tableau VI. Vitesses relatives de démétallation de dérivés polycycliques

Radical	N_t	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Phényle	2,31	1	1	1	1	1	1
Naphtyle-2	2,12	3,2	2,16	1,79	0,66	12,5	2,34
Naphtyle-1	1,81	14,3	8,1	6,2	10	196	2,51
Phénanthryle-9	1,80	--	--	--	13	--	1,67

a) Protono-désilylation $HCl/AcOH$ à 25° [4]; b) Protono-désilylation $HClO_4/H_2O/CH_3OH$ à 50° [6]; c) Protono-dégérmulation $HClO_4/H_2O/CH_3OH$ à 50° [12]; d) Protono-désilylation $HClO_4/AcOH$ à 25° [1]; e) Bromo-désilylation $Br_2/1,5\% H_2O/AcOH$ à 25° [6]; f) Iodo-déstannylation I_2/CH_3OH à 25° : ce travail.

séquence phényle < naphthyle-2 < naphthyle-1 \simeq phénanthryle-9, les rapports de vitesse étant parfois forts différents selon la réaction envisagée (tableau VI).

Dans le cas de l'iodo-destannylation, on constate que les écarts de vitesse sont effectivement notablement réduits (colonne f), mais que les dérivés pour lesquels Ar = naphthyle-1 et phénanthryle-9 présentent une réactivité beaucoup trop faible; ces deux composés sont précisément ceux qui possèdent un atome d'hydrogène en *péri* du site réactionnel. La figure 3 rend bien compte de ces anomalies. Il semble donc bien que des phénomènes de compression soient responsables des écarts observés.

L'examen de ces interactions d'origine stérique fait l'objet du mémoire suivant.

Partie expérimentale

Produits, réactifs, solvants: La synthèse des dérivés organostanniques a été décrite précédemment [20]. Les échantillons analytiques ont été utilisés pour les mesures cinétiques. – L'iode a été resublimé, l'iodure de potassium MERCK *p. a.* a été utilisé tel quel. Les essais de force ionique ont été réalisés avec l'iodure de sodium MERCK *p. a.* (sans traitement préalable) et le perchlorate de sodium RIEDEL-DE HAEN, séché à 350°. – Le méthanol U. C. B. pour analyse a été utilisé tel quel.

Mesures cinétiques: Le degré d'avancement des réactions est suivi au moyen d'un spectrophotomètre BECKMAN B, dans des cuvettes de 1,001 cm, au maximum d'absorption de I_3^- ($\epsilon = 26800$) à 365 μ . Les constantes k_2' apparentes sont calculées par la formule du second ordre:

$$k_2' = \frac{2,303}{t(a-b)} \log_{10} \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

dans laquelle a , b et x sont exprimés en mole \cdot l $^{-1}$ et t en secondes. Il est commode, pour les calculs, de définir les grandeurs $D_0 = \epsilon I_3^- [I_3^-]$, $D_0' = \epsilon I_3^- [ArSnR_3]_0$ et $D = \epsilon I_3^- x$; à chaque instant la densité optique vaut $(D_0 - D)$, et la formule devient alors:

$$k_2' = \frac{2,303}{t(D_0' - D)} \log_{10} \frac{D_0(D_0' - D)}{D_0'(D_0 - D)}.$$

Les constantes de vitesse k_2 sont obtenues en multipliant les constantes apparentes k_2' par $K [I^-]$.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. H. MARTIN de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. – Notre gratitude va au FONDS NATIONAL BELGE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour son appui moral et matériel. – Nous remercions également le FONDS DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE FONDAMENTALE COLLECTIVE qui a accordé un subside au Laboratoire. – Nous exprimons enfin notre reconnaissance au Laboratoire de Calcul de l'Université qui s'est chargé des calculs statistiques.

SUMMARY

The rate of the reaction between iodine and a series of substituted phenyltrimethyltins in methanol has been determined and activation parameters estimated. The rates correlate well with the σ^+ substituent constants, showing that the iodo-destannylation is an aromatic electrophilic substitution. The reaction shows interesting salt effects whose magnitude depends on the substituent, suggesting a rather polar transition state. The rates show no catalysis by iodide ions, implying that nucleophilic attack on tin is kinetically non-significant.

In the case of polycyclic aromatic tin derivatives, the reactivities correlate very poorly with the usual theoretical parameters. The observed discrepancies may reasonably be attributed to a steric hindrance due to *péri* hydrogen atoms.

Université Libre de Bruxelles,
Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique
(Dir.: Prof. R. H. MARTIN)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. NASIELSKI & M. PLANCHON, Bull. Soc. chim. belges *69*, 123 (1960).
 [2] A. DELHAYE, J. NASIELSKI & M. PLANCHON, Bull. Soc. chim. belges *69*, 134 (1960).
 [3] R. A. BENKESER & H. R. KRYSIAK, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4528 (1953); *76*, 6353 (1954); R. A. BENKESER, R. A. HICKNER & D. I. HOKE, *ibid.* *80*, 2279 (1958); R. A. BENKESER, R. A. HICKNER, D. I. HOKE & O. H. THOMAS, *ibid.* *80*, 5289 (1958); R. A. BENKESER & F. S. CLARK, *ibid.* *82*, 4881 (1960).
 [4] R. A. BENKESER, W. SCHROEDER & O. H. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. *80*, 2283 (1958).
 [5] C. EABORN, J. chem. Soc. *1953*, 3148; *1956*, 4858; F. B. DEANS & C. EABORN, *ibid.* *1959*, 2299, 2303; F. B. DEANS, C. EABORN & D. E. WEBSTER, *ibid.* *1959*, 3031.
 [6] C. EABORN, Z. LASOCKI & D. E. WEBSTER, J. chem. Soc. *1959*, 3034.
 [7] C. EABORN & R. C. MOORE, J. chem. Soc. *1959*, 3640; C. EABORN & J. A. SPERRY, *ibid.* *1961*, 4921.
 [8] R. A. BENKESER & A. FORKELSON, J. Amer. chem. Soc. *76*, 1252 (1954); C. EABORN & D. E. WEBSTER, J. chem. Soc. *1957*, 4449; *1960*, 179.
 [9] R. A. BENKESER, D. I. HOKE & R. A. HICKNER, J. Amer. chem. Soc. *80*, 5294 (1958); R. A. BENKESER, P. V. LISTON & G. M. STANTON, Tetrahedron Letters *15*, 1 (1960); T. V. LISTON, Diss. Abstr. *1960*, 1063.
 [10] A. H. CORWIN & M. A. NAYLOR, J. Amer. chem. Soc. *69*, 1004 (1947); F. KAUFMAN & A. H. CORWIN, *ibid.* *77*, 6280 (1955); R. E. DESSY, G. F. REYNOLDS & J. Y. KIM, *ibid.* *81*, 2683 (1959); R. E. DESSY & J. Y. KIM, *ibid.* *82*, 686 (1960); R. E. DESSY & Y. K. LEE, *ibid.* *82*, 689 (1960); R. E. DESSY, Y. K. LEE & J. Y. KIM, *ibid.* *83*, 1163 (1961).
 [11] C. EABORN & K. C. PANDE, J. chem. Soc. *1960*, 1566; *1961*, 3715; C. EABORN & J. A. WATERS, *ibid.* *1961*, 542.
 [12] C. EABORN & K. C. PANDE, J. chem. Soc. *1961*, 297.
 [13] R. W. BOTT, C. EABORN & J. A. WATERS, J. chem. Soc. *1963*, 681.
 [14] H. C. BROWN & Y. OKAMOTO, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1913 (1957).
 [15] Y. YUKAWA & Y. TSUNO, Bull. chem. Soc. Japan *32*, 971 (1959).
 [16] L. M. STOCK & A. R. SPECTOR, J. org. Chemistry *28*, 3272 (1963).
 [17] F. R. JENSEN, Chemistry & Ind. *1957*, 820; J. Amer. chem. Soc. *79*, 1226 (1957).
 [18] C. W. GARY, Y. OKAMOTO & H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. *77*, 3037 (1955).
 [19] P. M. G. BAVIN & M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. *1956*, 164.
 [20] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, Bull. Soc. chim. belges *71*, 467 (1962).

**184. Substitution électrophile aromatique. IV¹). Effets stériques
 dans la réaction d'iodo-démétallation
 de dérivés organostanniques aromatiques**

par O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski²) et B. Wilmet-Devos

(29 VI 64)

Dans l'article précédent [2] nous avons montré que l'iodo-démétallation de dérivés organostanniques aromatiques Ar-SnR₃ est une substitution électrophile aromatique. Le fait que la séquence de réactivité des dérivés polycycliques ne suit pas la séquence des indices théoriques nous a conduits à admettre l'existence d'interactions stériques dues aux atomes d'hydrogène situés en *péri*.

¹) Pour I et III, voir respectivement [1] et [2]. – Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1695.

²) Associé du FONDS NATIONAL BELGE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.