

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.

Une manière élégante d'étudier l'incidence des effets stériques dans les réactions de démétallation consiste à examiner l'influence des groupes alcoyle R fixés à l'atome de métal sur la réactivité en substitution électrophile aromatique. Cette technique a été utilisée par BENKESER et coll. [3] [4] [5] et par EABORN & WATERS [6], tandis que EABORN & PANDE [7] l'ont généralisée en étudiant l'incidence du volume des groupes R sur la réactivité lorsque la nature du métal est modifiée. Ces travaux sont cependant consacrés uniquement aux dérivés benzéniques.

Nous avons déterminé la vitesse d'iodo-démétallation des composés ArSnR_3 dans lesquels Ar est un radical phényle, naphthyle-1 ou naphthyle-2 et R est un groupe *n*-butyle ou *i*-propyle, afin d'obtenir des indications supplémentaires sur la nature des effets stériques régissant la réactivité.

Résultats expérimentaux. – Nous avons rassemblé les données expérimentales dans le tableau I; la température t est exprimée en °C, la concentration en dérivé organométallique $[\text{ArSnR}_3]$ en moles $\cdot \text{l}^{-1}$; la concentration analytique en iode est donnée par la densité optique initiale D_0 , avec $D_0 = \epsilon_{\text{I}_2} \cdot [\text{I}_2^-]$; les constantes de vitesse k_2

Tableau I. Iodo-démétallation des aryl-trialcoylétains ArSnR_3

| Ar = phényle, R = <i>n</i> -butyle | | | | Ar = phényle, R = <i>i</i> -propyle | | | |
|------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------------------------------------|----------------------|-------|-------|
| t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 | t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 |
| 5,5 | $20,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,870 | 51,6 | 3,7 | $5,43 \cdot 10^{-2}$ | 0,827 | 6,23 |
| 10,0 | $20,5 \cdot 10^{-3}$ | 1,14 | 63,5 | 3,6 | $5,43 \cdot 10^{-2}$ | 0,840 | 6,45 |
| 10,0 | $20,5 \cdot 10^{-3}$ | 1,18 | 62,8 | 3,6 | $5,43 \cdot 10^{-2}$ | 0,828 | 6,18 |
| 20,2 | $4,73 \cdot 10^{-3}$ | 1,04 | 90,9 | 10,1 | $2,77 \cdot 10^{-2}$ | 0,879 | 8,04 |
| 20,2 | $4,73 \cdot 10^{-3}$ | 1,01 | 90,2 | 19,6 | $2,75 \cdot 10^{-2}$ | 0,875 | 12,3 |
| 28,0 | $4,71 \cdot 10^{-3}$ | 0,862 | 117 | 19,6 | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | 0,790 | 11,6 |
| | | | | 28,1 | $1,04 \cdot 10^{-2}$ | 0,813 | 16,9 |
| | | | | 28,8 | $1,02 \cdot 10^{-2}$ | 0,795 | 17,6 |

| Ar = naphthyle-1, R = <i>n</i> -butyle | | | | Ar = naphthyle-1, R = <i>i</i> -propyle | | | |
|--|----------------------|-------|-------|---|----------------------|-------|-------|
| t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 | t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 |
| 3,4 | $1,15 \cdot 10^{-3}$ | 1,240 | 157 | 3,1 | $3,46 \cdot 10^{-3}$ | 1,050 | 36,0 |
| 5,5 | $1,14 \cdot 10^{-3}$ | 0,733 | 163 | 3,2 | $3,46 \cdot 10^{-3}$ | 1,120 | 35,8 |
| 11,7 | $1,14 \cdot 10^{-3}$ | 0,701 | 221 | 9,7 | $6,87 \cdot 10^{-4}$ | 1,05 | 39,2 |
| 20,0 | $1,12 \cdot 10^{-3}$ | 0,882 | 322 | 19,8 | $6,79 \cdot 10^{-4}$ | 0,965 | 53,4 |
| 20,0 | $1,12 \cdot 10^{-3}$ | 1,205 | 317 | 19,6 | $6,80 \cdot 10^{-4}$ | 0,975 | 54,2 |
| 28,0 | $1,11 \cdot 10^{-3}$ | 0,900 | 463 | 26,6 | $6,74 \cdot 10^{-4}$ | 0,902 | 72,9 |
| 28,0 | $1,11 \cdot 10^{-3}$ | 0,890 | 467 | | | | |

| Ar = naphthyle-2, R = <i>n</i> -butyle | | | | Ar = naphthyle-2, R = <i>i</i> -propyle | | | |
|--|----------------------|-------|-------|---|----------------------|-------|-------|
| t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 | t | $[\text{ArSnR}_3]$ | D_0 | k_2 |
| 1,6 | $5,65 \cdot 10^{-3}$ | 1,04 | 115 | 6,4 | $1,48 \cdot 10^{-2}$ | 1,03 | 8,59 |
| 10,0 | $5,60 \cdot 10^{-3}$ | 1,10 | 160 | 13,8 | $1,47 \cdot 10^{-2}$ | 1,01 | 14,8 |
| 20,0 | $1,11 \cdot 10^{-3}$ | 0,810 | 215 | 13,8 | $1,47 \cdot 10^{-2}$ | 1,03 | 14,8 |
| 20,0 | $1,11 \cdot 10^{-3}$ | 0,800 | 216 | 20,3 | $1,46 \cdot 10^{-2}$ | 1,04 | 20,7 |
| 28,7 | $1,10 \cdot 10^{-3}$ | 0,795 | 290 | 21,7 | $1,46 \cdot 10^{-2}$ | 1,03 | 21,2 |
| | | | | 24,8 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | 0,98 | 28,0 |
| | | | | 26,2 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ | 0,98 | 30,7 |

ont été calculées en tenant compte de la complexation de l'iode par les ions iodure [2], et sont exprimées en $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La force ionique a été maintenue à $10^{-2} \text{ mole} \cdot l^{-1}$.

Les valeurs des paramètres d'ARRHENIUS et les constantes de vitesse à 25° sont réunies dans le tableau II.

Pour les raisons exposées précédemment [2], nous pensons que les valeurs des énergies d'activation et des $\log PZ$ sont entachées d'erreurs parfois importantes. La discussion ne portera donc que sur les constantes de vitesse à 25° .

Tableau II. Paramètres cinétiques pour l'iodo-démétallation de dérivés $ArSnR_3$

| Dérivé $ArSnR_3$ | | E (kcal/mole) | $\log PZ$ | $k_2^{25^\circ}$ ($\mu = 0,01$) |
|------------------|------------|-----------------|-----------|-----------------------------------|
| Ar | R | | | |
| Phényle | CH_3 [2] | 5,7 | 6,8 | 437 |
| Phényle | $n-C_4H_9$ | 5,9 | 6,3 | 107 |
| Phényle | $i-C_3H_7$ | 6,8 | 6,2 | 15,9 |
| Naphtyle-1 | CH_3 [2] | 6,3 | 7,7 | 1100 |
| Naphtyle-1 | $n-C_4H_9$ | 7,5 | 8,1 | 398 |
| Naphtyle-1 | $i-C_3H_7$ | 4,6 | 5,2 | 64,6 |
| Naphtyle-2 | CH_3 [2] | 5,5 | 7,0 | 1020 |
| Naphtyle-2 | $n-C_4H_9$ | 5,4 | 6,4 | 257 |
| Naphtyle-2 | $i-C_3H_7$ | 10,3 | 8,6 | 28,8 |

Discussion des résultats. – Dans la première partie de cette discussion, nous n'envisagerons que l'influence des groupes alcoyle R fixés au métal sur la réactivité des sommets ne présentant pas d'hydrogène en position *péri*; dans la seconde partie, nous considérerons les interactions provoquées par un hydrogène en *péri*.

Influence du volume³⁾ des groupes aliphatiques fixés à l'étain. – 1. Positions ne présentant pas d'atome d'hydrogène en *péri* par rapport au site réactionnel. Pour établir le tableau III nous avons posé pour chaque série la réactivité des dérivés avec $R = CH_3$,

Tableau III. Influence des groupes R sur la réactivité relative de dérivés $ArSnR_3$

| Ar = | R = | | |
|------------|--------|------------|------------|
| | CH_3 | $n-C_4H_9$ | $i-C_3H_7$ |
| Phényle | 1 | 0,25 | 0,037 |
| Naphtyle-2 | 1 | 0,25 | 0,029 |
| Naphtyle-1 | 1 | 0,36 | 0,059 |

égale à 1. Nous avons inclus dans ce tableau les dérivés substitués en 1 du naphthalène, à titre de comparaison.

On constate que pour les radicaux phényle et naphtyle-2, les substituants fixés à l'atome d'étain ont des effets très voisins: la chaîne butyle provoque un ralentissement d'un facteur de 4, tandis qu'un groupe *i*-propyle conduit à une réactivité environ 30 fois plus faible. Des effets retardateurs de ce type sont connus en série benzénique, et nous en avons rassemblé des exemples dans le tableau IV.

³⁾ Le « volume » d'un atome ou d'un groupe d'atomes est une des notions les plus difficiles à définir en Chimie organique. Dans le cadre de ce travail, le terme « volume » doit être considéré comme synonyme de « énergie d'interaction entre atomes non liés ».

L'influence des groupes alcoyle fixés au métal peut se manifester de manière différente, selon que les effets électroniques ou stériques l'emportent, et selon la nature de l'étape déterminante. Admettant le mécanisme classique en deux stades de la

Tableau IV. Influence du volume des groupes alcoyle sur les vitesses relatives de démétallation de phényltrialcoylmétaux

| Groupe partant | a) k_{rel} | b) k_{rel} | c) k_{rel} | d) k_{rel} | Groupe partant | e) k_{rel} | f) k_{rel} |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|
| Si(CH ₃) ₃ | 1,00 | 1,00 | 1,00 | — | Sn(CH ₃) ₃ | 1,00 | 1,00 |
| Si(C ₂ H ₅) ₃ | 0,48 | 0,43 | — | 1,00 | Sn(C ₄ H ₉) ₃ | — | 0,25 |
| Si(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ | 0,06 | — | 0,04 | — | Sn(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ | — | 0,037 |
| Si(C ₆ H ₁₁) ₃ | — | — | — | 0,09 | Sn(C ₆ H ₁₁) ₃ | 0,18 | — |

a) acide *para*-toluènesulfonique 1,2 M/H₂O 4 M/AcOH [3]; b) HCl/H₂O/AcOH [4];

c) Br₂/H₂O/AcOH [8]; d) HClO₄/H₂O/C₂H₅OH [7]; e) HClO₄/H₂O/C₂H₅OH [6];

f) I₂/CH₃OH: ce travail.

substitution électrophile aromatique, on peut penser que le passage de M(CH₃)₃ à M(*i*-C₃H₇)₃ provoquera:

A. Si c'est l'attaque du réactif électrophile qui constitue l'étape déterminante:

a) une *accélération* si les effets polaires l'emportent sur les autres facteurs, le groupe *i*-propyle augmentant la densité électronique au site réactionnel;

b) un ralentissement si les effets stériques sont prépondérants.

B. Si c'est la rupture de l'ancienne liaison C-métal qui constitue l'étape déterminante:

a) une *accélération* si les effets électroniques prédominent, grâce à la stabilité accrue du cation R₃M⁺;

b) une *accélération* par décompression, sous l'effet des contraintes stériques.

Notons cependant qu'une discussion approfondie de l'étape de rupture est prématurée. Nous admettons en effet, dans ce raisonnement simplifié, que le métal est éliminé sous sa forme cationique; or, il a été démontré que l'existence de cations R₃Sn⁺ est douteuse à l'état solide [9] et en solution [10], et que les structures penta-covalentes sont prépondérantes. Il est donc probable que la deuxième étape de la réaction est une substitution nucléophile bimoléculaire sur l'atome d'étain; EABORN [11] a d'ailleurs donné des arguments expérimentaux permettant de suggérer que l'étape déterminante des protono-désilylations est une S_N2 sur l'atome de silicium. Dans ce cas, et contrairement à ce qui a été dit plus haut (B, a et b), le passage de M(CH₃)₃ à M(*i*-C₃H₇)₃ doit s'accompagner d'un *ralentissement* d'origine stérique.

L'examen du tableau III montre donc que l'iodo-déstannylation des dérivés ne comportant pas d'hydrogène en *péri* se déroule avec une prépondérance des effets stériques. Il n'est cependant pas encore possible de préciser la nature de l'étape déterminante. Il est évident qu'une étude des effets isotopiques ne donnera pas de renseignements utiles; en effet, les isotopes principaux de l'étain ont des masses de 117, 118 et 119; les rapports de masses sont voisins de l'unité, conduisant à des variations minimales de l'énergie de point zéro, et se traduiront par des variations de vitesse infimes. Le fait que le départ de l'atome d'étain est probablement une S_N2 ne peut que réduire encore l'importance des effets isotopiques. Seule une étude systé-

matique des effets de solvants et de l'influence de catalyseurs nucléophiles pourra apporter une réponse à cette question. Un travail dans ce sens étant actuellement en cours, nous reprendrons cette discussion ultérieurement.

2. *Positions possédant un atome d'hydrogène en péri par rapport au site réactionnel.* En accord avec l'expérience acquise en substitution électrophile aromatique, les réactions de démétallation suivent la séquence de vitesses phényle < naphthyle-2 < naphthyle-1, les rapports de vitesses pouvant être fort différents selon la réaction envisagée. Les théories électroniques utilisant l'hypothèse de la localisation fournissent une justification quantitative de cette séquence. La réactivité relative f_t d'un sommet t par rapport à une position du benzène est donnée par une relation du type $\log f_t = -\beta(X_t - X_0)$; dans cette équation, β est une constante qui ne dépend que de la réaction envisagée, tandis que X est un paramètre calculé par les méthodes d'approximation de la mécanique quantique. On voit donc que le rapport $(\log f_{\text{naphthyle-1}}/\log f_{\text{naphthyle-2}})$ ne dépend plus que des X . Si l'on prend pour X_t les « nombres de réactivité » de DEWAR [12], on trouve que ce rapport vaut 2,6; les énergies de localisation calculées par la technique ω [13] conduisent à une valeur de 2,3.

La bromo-désilylation des dérivés naphthaléniques fournit une valeur de 2,09 [14], la protono-désilylation des mêmes composés donne des rapports de 2,3 [3] ou 2,7 [14] selon les conditions expérimentales; la dégermylation donne 3,1 [15]. Ceci suggérerait que ces réactions se déroulent sans faire intervenir d'effets stériques importants; les réactions pour lesquelles ce rapport est notablement inférieur à 2 font, au contraire, intervenir des effets stériques *ralentisseurs* dus à l'atome d'hydrogène en *péri*. Il est intéressant de remarquer que EABORN, LASOCKI & WEBSTER [14] ont utilisé les variations de ce rapport pour admettre l'existence d'un effet stérique *accélérateur*, dû à l'hydrogène en *péri*, dans les réactions de démétallation. Nous verrons plus loin que ces deux points de vue apparemment contradictoires peuvent être facilement réconciliés.

EABORN & MOORE [16] et BENKESER, HOKE & HICKNER [17] ont montré qu'un seul groupe méthyle accélère les désilylations aussi bien en *ortho* qu'en *para*, alors que la fixation de groupes CH_3 sur chacune des positions *ortho* provoque une accélération beaucoup trop importante pour pouvoir être attribuée aux effets électroniques; une accélération par décompression stérique fournit ici une interprétation cohérente, et l'on est amené à admettre que l'étape déterminante comporte une déformation importante de la liaison carbone-silicium. On ne peut cependant pas préciser si cet effet se fait sentir lors de l'attaque du réactif électrophile, ou au moment de la rupture de l'ancienne liaison.

La discussion de nos résultats sera facilitée par l'examen du tableau V, qui est analogue au tableau III, mais où nous avons posé cette fois phényle = 1, quelle que soit la nature du groupe R.

Tableau V. *Vitesses relatives d'iodo-démétallation. Influence de l'hydrogène en péri*

| Ar = \ R = | CH_3 | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | $i\text{-C}_3\text{H}_7$ |
|------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| Phényle | 1 | 1 | 1 |
| Naphtyle-2 | 2,34 | 2,40 | 1,81 |
| Naphtyle-1 | 2,51 | 3,72 | 4,06 |

Nous avons vu précédemment que les dérivés *méthylés* comportant un hydrogène en *péri* réagissent plus lentement que ne le suggèrent les théories électroniques [2]; il semble raisonnable d'attribuer cet écart à une interaction entre le réactif entrant et l'atome d'hydrogène fixé au cycle adjacent, les répulsions mises en jeu dépendant évidemment du volume apparent de la particule électrophile. Si l'on admet que cette influence ne dépend que de la nature du substrat aromatique et du réactif, la discussion ne fera plus intervenir ce facteur, qui sera considéré comme constant lorsque le volume des groupes R varie.

Il est particulièrement significatif d'observer que le rapport naphthyl-1/phényle *augmente* lorsque l'encombrement devient plus important. L'évolution de ce rapport ($2,51 \rightarrow 3,72 \rightarrow 4,06$) suggère la possibilité d'une compétition entre deux effets stériques; le premier, ralentisseur, serait analogue à l'effet observé dans les séries exemptes d'effet de proximité; le second serait provoqué par l'atome d'hydrogène en *péri* et se traduirait alors par une accélération. Ici encore, la discussion devra tenir compte des possibilités existant pour la nature de l'étape déterminante.

Si l'attaque est le stade déterminant, on doit admettre qu'il existe à l'état initial une répulsion entre le groupe SnR_3 et l'hydrogène en *péri*, cette interaction augmentant évidemment avec le volume des groupes R. L'examen de modèles moléculaires montre qu'il en est bien ainsi, au point qu'il est pratiquement impossible de construire celui du naphthyl-1-triisopropylsilicium sans provoquer de ruptures de liaisons; nous avons alors supposé que dans le cas de l'atome d'étain ces répulsions ne seraient qu'un peu plus faibles. Au complexe transitoire, l'atome d'étain sort du plan, et la distance $\text{Sn}-\text{H}_{\text{péri}}$ augmente; les contraintes stériques sont alors réduites, sans être annulées, et ceci correspondrait à un effet stérique accélérateur dû à l'hydrogène en *péri*.

On comprend dès lors plus clairement l'origine de la valeur élevée du rapport ($\log f_{\text{naphth-1}}/\log f_{\text{naphth-2}}$) que l'on observe dans les réactions de démétallation. Lorsque le groupe éliminé est un proton, on peut penser que les interactions entre le groupe partant et l'hydrogène en *péri* sont négligeables, et que seule interviendrait une influence inhibitrice entre l'hydrogène en *péri* et le réactif électrophile; c'est ce que l'on observe par exemple dans certaines réactions d'acylation FRIEDEL-CRAFTS [18]. Par contre, lorsque le groupe expulsé est volumineux, les contraintes existant à l'état initial peuvent être importantes; le passage au complexe transitoire s'accompagne d'une réduction de ces répulsions, mais fait apparaître les interactions entre le groupe attaquant et l'hydrogène en *péri*; on peut donc dire que l'on assiste à une sorte de «conservation» des effets stériques, la réactivité sera alors apparemment exempte d'effets stériques, et suivra les relations théoriques avec une bonne approximation. Nous pensons donc que l'accélération par décompression, telle qu'elle est suggérée par EABORN et coll. [14], est réelle, mais que le raisonnement complet doit faire intervenir également les effets d'encombrement au niveau du complexe transitoire.

Les groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ présentent des interactions avec l'hydrogène en *péri* à l'état initial; il semble par contre que l'on n'observe rien de pareil dans le cas du groupe $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$; ceci peut être attribué au fait que la liaison C-Sn est plus longue que les liaisons C-Si et C-Ge. Lorsque les groupes fixés à l'atome d'étain sont petits ($\text{R} = \text{CH}_3$), on n'observe donc que les interactions apparaissant entre le réactif et l'hydrogène en *péri*; l'accélération stérique devient mesurable lorsque les groupes R deviennent très volumineux ($\text{R} = i\text{-propyle}$).

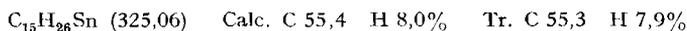
Si c'est la deuxième étape qui est déterminante, on conçoit très bien que le départ de l'atome d'étain (que ce soit lors d'un processus mono- ou bimoléculaire) puisse être favorisé par la décompression stérique qui accompagne la rupture.

Nous avons admis que les interactions apparaissant entre l'hydrogène en *péri* et le réactif attaquant devaient dépendre du volume apparent de la particule électrophile. C'est dans cet ordre d'idées que nous avons abordé l'étude de la protono-démétallation des composés organostanniques aromatiques; ce travail fait l'objet du mémoire suivant.

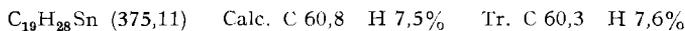
Partie expérimentale

La méthode spectrophotométrique utilisée a été décrite précédemment [2]. La synthèse de la plupart des dérivés est publiée [19].

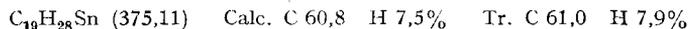
Synthèses. — *Phényltriisopropylétain*. A une solution de phényllithium, préparée à partir de 2,8 g (0,08 mole) de bromobenzène et de 1,24 g de lithium, on ajoute goutte à goutte une solution de 26,7 g (0,08 mole) de bromure de triisopropylétain dans 100 ml d'éther anhydre, et l'on maintient à reflux pendant 15 heures. On refroidit, hydrolyse par un mélange eau-glace, décante et extrait la phase aqueuse avec de l'éther. Les phases étherées rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse de NaF et séchées sur CaCl₂. Par distillation fractionnée on recueille 7,92 g (0,024 mole, 33%) d'un liquide incolore qui passe à 113–114°/1 Torr; $n_D^{20} = 1,5377$.



Naphtyl-1-triisopropylétain. A une solution de naphtyl-1-lithium, préparée au départ de 18,9 g (0,09 mole) de bromo-1-naphtalène et de 1,84 g (0,26 mole) de lithium, on ajoute goutte à goutte une solution de 30 g (0,09 mole) de bromure de triisopropylétain dans 150 ml d'éther anhydre et l'on maintient à reflux pendant 15 h. La solution est alors traitée de la manière décrite pour le phényltriisopropylétain; par distillation fractionnée, on recueille un liquide vert pâle qui passe entre 144 et 149°/0,6 Torr, et que l'on recristallise dans le méthanol à –25°. On obtient ainsi 2,5 g (0,0066 mole, 7%) d'un solide blanc, F. 25°.



Naphtyl-2-triisopropylétain. A une solution de *n*-butyllithium, préparée au départ de 0,83 g (0,12 mole) de lithium et de 8,22 g (0,06 mole) de bromure de *n*-butyle, on ajoute une solution de 12,4 g (0,06 mole) de bromo-2-naphtalène dans 100 ml d'éther anhydre, et l'on maintient à reflux pendant une heure. On ajoute ensuite 19,7 g (0,06 mole) de bromure de triisopropylétain dissous dans 50 ml d'éther anhydre. Après un chauffage à reflux de 6 h, le milieu réactionnel est traité de la manière décrite pour le phényltriisopropylétain. Le résidu est une huile jaunâtre, et la distillation fractionnée sous 2,5 Torr permet de séparer dans l'ordre: du naphtalène, un peu de bromure de triisopropylétain et du bromonaphtalène. Le résidu est chromatographié sur une colonne d'alumine (activité 2) en éluant avec de l'hexane. On rassemble les fractions passant en tête, et l'évaporation du solvant fournit un résidu liquide qui est alors distillé. La fraction de cœur passe à 158–159°/2 Torr et permet d'isoler 4,3 g (0,011 mole, 19%) de produit pur; $n_D^{20} = 1,5827$.



Nous tenons à remercier 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 aide morale et matérielle. — Nous remercions le FONDS DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE FONDAMENTALE COLLECTIVE, qui a octroyé un subside au Laboratoire. — Nous exprimons notre reconnaissance au Laboratoire de Calcul de l'Université, qui s'est chargé des calculs statistiques.

SUMMARY

Aromatic organo-tin compounds $ArSnR_3$ have been synthesized with $R = n$ -butyl and $R = i$ -propyl. Increased bulk of the leaving group results in lower reactivity towards iodine, showing appreciable interactions between the incoming and leaving groups. A *péri* hydrogen atom induces a secondary steric acceleration, suggesting that

the ground state for large R_3Sn substituents in 1-naphthyl systems is strained. This agrees with previous reports by EABORN *et coll.* [14] relating to the corresponding silicon and germanium compounds.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. NASIELSKI & M. PLANCHON, *Bull. Soc. chim. belges* **69**, 123 (1960).
- [2] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Helv.* **47**, 1679 (1964).
- [3] R. A. BENKESER, W. SCHROEDER & O. H. THOMAS, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2283 (1958).
- [4] R. A. BENKESER, R. A. HICKNER & D. I. HOKE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2279 (1958).
- [5] R. A. BENKESER & F. S. CLARK, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4881 (1960).
- [6] C. EABORN & J. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1961**, 542.
- [7] C. EABORN & K. C. PANDE, *J. chem. Soc.* **1960**, 1566.
- [8] P. M. GREASLEY, citée par C. EABORN & D. E. WEBSTER, *J. chem. Soc.* **1960**, 179.
- [9] R. OKAWARA, D. E. WEBSTER & E. G. ROCHOW, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3287 (1960); I. R. BEATTIE & T. GILSON, *J. chem. Soc.* **1961**, 2585; H. KRIEGSMAN & S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 212 (1961); R. OKAWARA, B. J. HATHAWAY & D. E. WEBSTER, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 13; R. HULME, *J. chem. Soc.* **1963**, 1924.
- [10] D. SEYFERTH & S. O. GRIM, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1610 (1961); M. J. JANSSEN, J. G. A. LUIJTEN & G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 90 (1963); R. OKAWARA & M. OHARA, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 623 (1963); M. GIELEN, J. NASIELSKI & R. YERNAUX, *Bull. Soc. chim. belges* **72**, 594 (1963); M. J. JANSSEN, J. G. LUIJTEN & G. J. M. VAN DER KERK, *J. organomet. Chemistry* **1**, 286 (1964).
- [11] C. EABORN, *J. chem. Soc.* **1953**, 3148.
- [12] M. J. S. DEWAR, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3357 (1952).
- [13] A. STREITWIESER & R. FAHEY, *J. org. Chemistry* **27**, 2352 (1962).
- [14] C. EABORN, Z. LASOCKI & D. E. WEBSTER, *J. chem. Soc.* **1959**, 3034.
- [15] C. EABORN & K. C. PANDE, *J. chem. Soc.* **1961**, 297.
- [16] C. EABORN & R. C. MOORE, *J. chem. Soc.* **1959**, 3640.
- [17] R. A. BENKESER, D. I. HOKE & R. A. HICKNER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5294 (1958).
- [18] G. BADDELEY, *J. chem. Soc.* **1949**, 99.
- [19] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Bull. Soc. chim. belges* **71**, 467 (1962).

185. Substitution électrophile aromatique. V¹). Démétallation de dérivés organostanniques aromatiques par HCl dans le méthanol

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

(29 VI 64)

Nous avons montré précédemment [2] que l'iodo-démétallation de dérivés organostanniques aromatiques est une substitution électrophile aromatique, mais que l'intervention d'effets stériques masque les effets électroniques en série polycyclique [3]. L'emploi d'un réactif moins volumineux que l'iode semblait s'imposer; c'est ainsi que nous avons abordé l'étude de la protono-déstannylation par l'acide chlorhydrique

¹) Pour I et IV, voir respectivement [1] et [2]. – Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1700.

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