

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.

dans le méthanol anhydre. Ce travail apporte d'abord la preuve que cette réaction est une S_EAr , et décrit ensuite l'incidence des effets électroniques et stériques en série polycyclique, ainsi que les conséquences d'une augmentation du volume des groupes aliphatiques fixés à l'atome d'étain.

Résultats expérimentaux. — La réaction $Ar-SnR_3 + HCl = ArH + R_3SnCl$ est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs [4]. Le degré d'avancement a été suivi par spectrophotométrie dans l'ultra-violet. En effet, le spectre des dérivés organostanniques $ArSnR_3$ présente systématiquement un déplacement bathochrome d'environ 5μ par rapport à celui des hydrocarbures ArH correspondants; ceci permet de trouver, pour chaque composé, une longueur d'onde telle que les coefficients d'extinction spécifique molaire diffèrent d'un facteur de 4 au moins (dans les cas les moins favorables).

Pour chaque produit, les mesures cinétiques ont été réalisées à cinq températures (au moins) s'échelonnant de 20 à 25°; la constante de vitesse à chaque température est la moyenne de trente valeurs déterminées au cours de la réaction, 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 le temps est exprimé en secondes et les concentrations en mole \cdot l $^{-1}$; il a été tenu compte de l'absorption de l'hydrocarbure obtenu; les chlorures de trialkylétain, ou les produits qui en dérivent par méthanolyse, sont transparents ($\epsilon < 1$) aux longueurs d'onde utilisées.

Pour éviter d'allonger ce texte, nous ne donnons pas le détail des mesures cinétiques pour chaque produit. Nous avons rassemblé dans le tableau I l'intervalle de température qui a permis de déterminer les paramètres d'ARRHENIUS, la zone de concentrations en HCl, la longueur d'onde utilisée, l'énergie d'activation et $\log PZ$, et la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°.

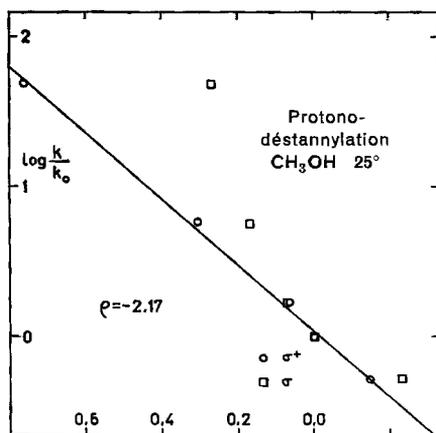
Tableau I. *Protone-démétallation de dérivés organostanniques aromatiques par HCl dans le méthanol*

Dérivé organostannique $ArSnR_3$		t (°C)	$[HCl] \cdot 10^2$ moles \cdot l $^{-1}$	λ (μ)	E kcal/mole	$\log PZ$	$k_2 \cdot 10^2$ l \cdot mole $^{-1} \cdot$ s $^{-1}$
Ar	R						
<i>p</i> -bromophényle	CH ₃	2,9–27,5	17,7–32,3	231	16,2	10,1	1,70
phényle	CH ₃	11,1–28,0	2,50–10,50	267	16,8	10,8	3,24
<i>m</i> -tolyle	CH ₃	2,8–28,2	4,31– 7,45	226	16,6	10,9	5,62
<i>p</i> -tolyle	CH ₃	3,2–28,2	0,85– 1,72	226	14,7	10,0	18,6
<i>p</i> -anisyle	CH ₃	3,4–28,2	0,14– 0,28	238	13,2	9,9	158
naphthyle-1	CH ₃	2,0–31,4	5,31–22,4	236	14,4	9,4	6,31
naphthyle-2	CH ₃	8,2–29,8	5,98–20,3	236	12,6	8,0	6,31
phénanthryle-9	CH ₃	4,4–29,6	3,81–18,3	297	13,7	8,7	4,47
phényle	<i>n</i> -C ₄ H ₉	8,2–29,2	7,72–20,3	267	14,5	8,9	1,70
naphthyle-1	<i>n</i> -C ₄ H ₉	3,2–31,8	5,31–22,3	236	15,1	9,7	3,80
naphthyle-2	<i>n</i> -C ₄ H ₉	2,0–31,8	5,31–22,3	236	15,0	9,4	2,76
phényle	<i>i</i> -C ₃ H ₇	8,2–29,2	17,4 –20,3	267	14,9	8,7	0,576
naphthyle-1	<i>i</i> -C ₃ H ₇	3,8–28,0	12,1 –34,2	236	15,3	9,6	2,24
naphthyle-2	<i>i</i> -C ₃ H ₇	3,8–21,0	12,3 –35,3	236	9,7	5,2	1,07

Le calcul statistique nous a fourni des écarts-types très faibles pour E ($\sigma = 0,02$ kcal) et pour $\log PZ$ ($\sigma = 0,02$); les constantes k_2 à 25° ont été calculées au départ de ces valeurs très précises, et sont d'ailleurs très voisines de celles mesurées aux environs de cette température. Ces paramètres d'ARRHENIUS ne sont cependant pas *exacts* pour les raisons que nous avons évoquées précédemment; nous avons donc arrondi ou forcé à la première décimale, et les valeurs de k_2 calculées peuvent être différentes de celles qui sont reprises dans le tableau I.

Discussion des résultats. – a) *Série benzénique. Relation $\log k/\sigma^+$.* La corrélation linéaire entre $\log k/k_0$ et σ^+ est excellente, tandis que l'emploi des constantes σ conduit à une courbe [5] (figure). Ceci démontre que la réaction est une substitution électrophile aromatique.

EABORN & WATERS [6] ont étudié la protono-déstannylation d'une série de dérivés benzéniques substitués. Afin d'obtenir une bonne corrélation entre les grandeurs expérimentales et les constantes de substituants, ces auteurs ont été conduits à utiliser l'équation de YUKAWA & TSUNO [7] et en ont conclu que la protono-déstannylation constituait une exception dans le cadre des réactions de substitution électrophile aromatique; ce comportement anormal a été attribué à la nature même de la liaison C-Sn et à d'éventuelles conjugaisons $p\pi - d\pi$. Il convient cependant de noter que ces déstannylations ont été effectuées dans des milieux dont la teneur en acide perchlorique *et en eau* varie dans des limites assez importantes. Le fait d'avoir procédé à des expériences permettant d'opérer certains recouvrements ne nous semble mal-



Relation entre $\log k/k_0$ et σ (□) ou σ^+ (○), en protono-déstannylation

heureusement pas suffisant; il est en effet vraisemblable que l'influence de l'eau, qui se traduit à la fois par une diminution de l'acidité du milieu et par une modification de l'assistance nucléophile probable au niveau de l'atome d'étain, se manifeste de manière différente pour les différents substrats; les réactivités relatives risquent donc d'être entachées d'erreurs. Il nous semble dès lors prématuré de suggérer que des écarts (faibles à notre avis) à la droite de BROWN doivent être attribués à des propriétés particulières aux dérivés organostanniques. Nous pensons, au contraire, que les réactions de déstannylation constituent un outil de choix permettant l'étude

précise du mécanisme et des effets de substituant en substitution électrophile aromatique.

Les paramètres exprimant la sensibilité de cette réaction aux effets de substituants sont $\log p_f = \log(k_{p_{Tot}}/k_{p_{Phen}}) = 0,76$, $S_f = \log(p_f/m_f) = 0,52$ et $\rho = -2,17$. Ces valeurs figurent parmi les plus basses que l'on trouve dans la littérature pour des réactions se faisant directement sur le noyau aromatique. Seules la méthylation par $\text{CH}_3\text{Br}/\text{AlBr}_3$ ($S_f = 0,448$) [8] et la protono-déstannylation par HClO_4 ($S_f = 0,474$) [6] présentent une sélectivité plus faible. EABORN et coll. [6] [9] avaient déjà observé que les déstannylations sont beaucoup moins sensibles aux effets électroniques que les réactions de désilylation et de dégermylation, et nos résultats sont en excellent accord avec ces données.

b) *Série polycyclique. Effets stériques.* - 1. *Aryltriméthylétains.* En faisant appel à la relation de JENSEN [10], on trouve que le β apparent de la réaction de protono-déstannylation est égal à $-2,2$ kcal³). D'autre part, l'équation de DEWAR, $\log(k_{\text{naphth-2}}/k_{\text{phényle}}) = \beta N_t/2,303 RT$ fournit $\beta = -2,1$ kcal. Nous estimons que la concordance de ces deux valeurs est très satisfaisante; les écarts à la droite de DEWAR seront donc attribués à des effets stériques. L'examen du tableau II montre en effet que les dérivés présentant un atome d'hydrogène en position *péri* réagissent plus lentement que ne le suggèrent les nombres de réactivité N_t . Ces écarts sont voisins

Tableau II. Influence d'un atome d'hydrogène en *péri* sur la réactivité de dérivés organostanniques

Ar	N_t	$k_2^{25^\circ}$	$k_2^{25^\circ}$ calculé ($\beta = -2,1$ kcal)	k_2/k_2 calculé (HCl)	k_2/k_2 calculé [2] (I ₂)
Phényle	2,31	0,0324	(0,0324)	1,00	1,00
Naphtyle-2	2,12	0,0631	(0,0631)	1,00	1,00
Naphtyle-1	1,81	0,0631	0,187	0,34	0,27
Phénanthryle-9	1,80	0,0447	0,194	0,23	0,17

de ceux relevés lors de l'iodo-déstannylation des mêmes composés; il semble donc que l'interaction existant entre le réactif attaquant et l'hydrogène en *péri* soit du même ordre de grandeur pour des particules électrophiles apparemment aussi différentes que I₂ et CH_3OH_2^+ . Les résultats acquis dans les séries où le volume des groupes R varie montrent cependant que l'ion méthoxonium est moins volumineux que l'iode pour les réactions de déstannylation en série aromatique.

2. *Influence du volume des groupes fixés à l'atome d'étain.* En prenant les dérivés triméthylés comme unité, on obtient les vitesses relatives rassemblées dans le tableau III.

Exprimés d'une façon quantitative, les effets stériques mis en jeu se manifestent, en l'absence d'hydrogène en *péri*, de la manière suivante: le passage de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ à $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ augmente l'énergie libre d'activation de 0,8 kcal en iodo- et de 0,4 kcal en protono-démétallation; le passage de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ à $\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ conduit à des accroissements respectifs de 2,0 et de 1,0 kcal pour ces deux réactions. L'interaction entre un groupe SnR_3 et l'iode est donc deux fois plus importante que l'interaction entre ce même groupe et l'ion CH_3OH_2^+ .

³) Voir référence [2], figure 2

Tableau III. *Influence du volume des groupes alcoyles R fixés à l'étain sur la réactivité en protono-démétallation*

Ar \ R	CH ₃	n-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇
Phényle	1	0,53	0,18
Naphtyle-2	1	0,44	0,17
Naphtyle-1	1	0,60	0,35

En présence d'un hydrogène en *péri*, on constate que, de même qu'en iodo-démétallation, les effets de compression dus aux variations de volume des groupes R sont plus faibles. Nous ne reprendrons pas la discussion des divers aspects de ce phénomène [3] et des interprétations que l'on peut en donner; nous attirons uniquement l'attention sur le fait que la séquence de réactivité des sommets aromatiques se rapproche des valeurs théoriques lorsque R = *i*-propyle. En effet, pour R = CH₃ et $\beta = -2,1$ kcal, le rapport k/k_{calc} est égal à 0,34 (naphtyle-1) tandis que pour R = *i*-propyle, β vaut $-1,9$ kcal et l'on trouve $k/k_{calc} = 0,77$.

La complexité des effets mis en jeu, et le fait que nous ignorons toujours si c'est l'attaque de l'électrophile ou le départ du métal qui constitue l'étape déterminante, font que nous n'approfondirons pas, pour le moment du moins, la discussion des contraintes stériques qui ont été mises en évidence.

c) *Relation réactivité-sélectivité*. Les vitesses de démétallation dépendent de la nature du métal, et suivent la séquence $ArSiR_3 < ArGeR_3 \ll ArSnR_3$. Cette augmentation de réactivité s'accompagne d'une réduction importante de la sensibilité aux effets électroniques [9]. EABORN & PANDE [9] attribuent cette évolution à la «nucléophilie» du dérivé aromatique, et l'on peut penser en effet qu'un attaquant électrophile donné ne «verra» pas les effets des substituants si le substrat est déjà très réactif. Il est au contraire hasardeux d'extrapoler cette notion intuitive lorsqu'on désire l'appliquer aux réactions d'un même substrat avec deux électrophiles différents. En effet, nos résultats montrent que les iodo-déstannylations ($k_H = 507$) sont en moyenne 10000 fois plus rapides que les protono-déstannylations ($k_H = 0,0324$) correspondantes; par contre, la sensibilité aux effets électroniques est pratiquement la même dans les deux cas ($\rho_{I_2} = -2,54$; $\rho_{HCl} = -2,17$).

Le fait que l'acide chlorhydrique est un attaquant électrophile portant une charge positive, alors que I₂ est neutre, constitue certainement un facteur dont il faut tenir compte; il est bien connu, en effet, que les réactifs chargés sont les moins sélectifs [11].

D'autre part, le complexe activé intervenant dans l'iodo-déstannylation peut éventuellement présenter une structure cyclique [12]. Les deux réactions ne sont donc pas directement comparables. De toute façon, et quels que soient les facteurs régissant la sensibilité, on voit que la relation sélectivité-réactivité n'est pas générale.

Partie expérimentale

Produits. Les aryltrialcoylétains ont été synthétisés précédemment [3] [13]. Le méthanol pour analyse U. C. B. a été utilisé tel quel. – Les solutions chlorhydriques sont préparées en faisant passer un courant d'HCl gazeux sec dans du méthanol anhydre, ou par dilution de cette solution initiale; la teneur en acide est déterminée par titrimétrie.

Mesures cinétiques. Le degré d'avancement des réactions est suivi par spectrophotométrie au moyen d'un appareil ZEISS PMQ II, dans des cuvettes de 1,001 cm; les longueurs d'onde utilisées

sont mentionnées dans le tableau I. Le spectre de la solution en fin de réaction (après 10 à 30 temps de demi-réaction) a été relevé sur un PERKIN-ELMER 137 UV; il a été vérifié ainsi que dans tous les cas le produit final est bien l'hydrocarbure attendu.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur R. H. MARTIN de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. – Nous exprimons notre gratitude au FONDS NATIONAL BELGE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui nous a fait bénéficier de son appui moral et matériel. – Nous remercions également le FONDS DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE FONDAMENTALE COLLECTIVE, des subsides qui ont été accordés au Laboratoire. – Nous remercions le Laboratoire de Calcul de l'Université qui s'est chargé des calculs statistiques.

SUMMARY

The reactivity of a series of aryltrialkyltins towards HCl in methanol has been determined; the reaction is shown to be an aromatic electrophilic substitution. Steric effects are less operative in this case than in iodo-destannylation; methanolic HCl appears thus to be less bulky than iodine. Although HCl is 10^4 times less reactive than I_2 , the sensitivity to electronic effects is the same in both reactions, showing that the reactivity-selectivity relationship is not a general one.

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] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Helv.* 47, 1679 (1964).
- [3] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN, J. NASIELSKI & B. WILLMET-DEVOS, *Helv.* 47, 1688 (1964).
- [4] A. DELHAYE, J. NASIELSKI & M. PLANCHON, *Bull. Soc. chim. belges* 69, 134 (1960).
- [5] H. C. BROWN & Y. OKAMOTO, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1913 (1957).
- [6] C. EABORN & J. A. WATERS, *J. chem. Soc.* 1961, 542.
- [7] Y. YUKAWA & Y. TSUNO, *Bull. chem. Soc. Japan* 32, 971 (1959).
- [8] H. C. BROWN & H. JUNGK, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 5584 (1955).
- [9] C. EABORN & K. C. PANDE, *J. chem. Soc.* 1960, 1566.
- [10] F. R. JENSEN, *Chemistry & Ind.* 1957, 820; *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1226 (1957).
- [11] L. M. STOCK & H. C. BROWN, dans «*Advances in Physical Organic Chemistry*», édité par V. GOLD, Academic Press, Londres 1963, p. 35; voir en particulier p. 46 et 48.
- [12] L. M. STOCK & A. R. SPECTOR, *J. org. Chemistry* 28, 3272 (1963).
- [13] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Bull. Soc. chim. belges* 71, 467 (1962).