

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang unter sehr milden Reaktionsbedingungen Phenoläther, welche ein *ortho*- bzw. *peri*-ständiges Carbonyl enthalten, mittels Aluminiumchlorid in Nitrobenzol in wasserlösliche Aluminiumkomplexe umzuwandeln, deren Zersetzung mit Wasser oder Säure zu den freien Phenolen führte. Die Methode erlaubte u. a. die Herstellung von Javanicin und Anhydrojavanicin aus synthetischem Javanicin-A-dimethyläther, womit die Konstitution der Naturstoffe Javanicin und Fusarubin bezüglich der Lage der Methoxygruppe endgültig gesichert erscheint.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 32. Mitt.: E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER & A. PFIFFNER, *Helv.* **47**, 2027 (1964).
- [2] H. R. V. ARNSTEIN & A. H. COOK, *J. chem. Soc.* **1947**, 1021.
- [3] E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER & TH. SCHMIDT, *Helv.* **47**, 2017 (1964).
- [4] Vgl. z. B. C. HARTMANN & L. GATTERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3531 (1892); P. PFEIFFER & E. HAACK, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 156 (1928).
- [5] P. PFEIFFER & W. LOEWE, *J. prakt. Chem.* **147**, 293 (1937).
- [6] Vgl. dazu H. W. RUELIUS & A. GAUHE, *Liebigs Ann. Chem.* **569**, 38 (1950).
- [7] E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER, H. CORRODI, TH. SCHMIDT, H. P. KNÖPFEL, W. RIEDER, H. J. MEYER, F. KUGLER & H. GEMPELER, *Helv.* **47**, 1996 (1964).
- [8] H. RAISTRICK & A. E. OXFORD, *Biochem. J.* **27**, 645, 652 (1933); H. NOGAMI, *J. pharm. Soc. Japan* **61**, 24 (deutsch) und 56 (englisch) (1941); *Chem. Zbl.* (1941) II 1276 und *Chem. Abstr.* **35**, 4764 (1941).
- [9] W. H. HOEHN, *Jowa State Coll. J. Sci.* **11**, 66 (1936); *Chem. Abstr.* **31**, 1800 (1937).
- [10] O. HINSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45**, 2413 (1912).

224. Substitution électrophile aromatique. VI [1]¹). Détermination des constantes σ^+ pour les groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$

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

(20 VIII 64)

L'étude des effets électroniques dans les composés organométalliques des éléments du groupe IV permet de penser que ces métaux peuvent être à l'origine de deux phénomènes opposés: un effet inductif donneur et un effet mésomère capteur. Les essais d'estimation expérimentale de ces deux effets ont donné et donnent encore lieu à de nombreuses controverses.

Si les auteurs s'accordent pour reconnaître le caractère électropositif des quatre métaux envisagés (Si, Ge, Sn, Pb), les valeurs d'électronégativité qu'ils proposent, et parfois même les séquences, sont assez variables [2–8]. La plupart des chercheurs admettent cependant une légère augmentation du caractère électropositif lorsqu'on descend dans ce groupe.

¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2040.

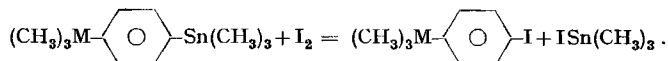
²) Associé du FONDS NATIONAL BELGE POUR LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

Le problème de l'existence d'une conjugaison entre un atome de métal du groupe IV et les électrons π d'un système non saturé adjacent est toujours à l'étude. Une telle conjugaison se manifeste très certainement dans le cas du silicium [9-14]. Elle semble exister aussi, quoique plus faiblement, dans les dérivés du germanium [13, 15-24]. Quant aux résultats concernant les composés de l'étain, certains militent en faveur d'une interaction mésomère entre cet atome et un système d'électrons π voisin, mais les arguments utilisés ne sont pas toujours convaincants [11, 15, 17, 19]. Le plomb n'a pratiquement fait l'objet d'aucune étude de ce genre.

Compte tenu de ces controverses, il semblait intéressant de mesurer l'effet électronique de substituants du type Me_3M - sur une réaction de substitution électrophile aromatique: une telle mesure peut en effet donner des renseignements sur l'existence et sur l'importance relative des composantes inductives et mésomères dans ce type de réaction. Au cours d'un travail précédent [20], nous avons démontré que la relation de HAMMETT-BROWN s'applique à la réaction d'iododémétallation d'une série de phényltriméthylétains diversement substitués. L'iododéstannylation des *p*-triméthylsilyl- et *p*-triméthylstannyl-phényl-triméthylétains nous permettra donc de déterminer les constantes de substituants σ^+ pour les groupes *p*- $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - et *p*- $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -.

Résultats expérimentaux. - La synthèse du *p*-phénylène-bis-triméthylétain et celle du *p*-triméthylsilyl-phényl-triméthylétain ont été décrites [21].

La réaction étudiée est représentée par l'équation stœchiométrique:



Les mesures cinétiques ont été réalisées dans les conditions expérimentales décrites dans un article précédent [20].

Pour chacun des deux produits, nous donnons successivement:

la température t (en degrés centigrades),

la concentration en dérivé organométallique $[\text{ArSnMe}_3]$ (en mole \cdot l $^{-1}$),

la concentration analytique en iode (exprimée en densité optique D_0),

la constante de vitesse k_2 exprimée en l \cdot mole $^{-1} \cdot$ s $^{-1}$, obtenue au départ de la constante de vitesse apparente, multipliée par $\text{K}[\text{I}^-]$.

Pour toutes les réactions, la concentration en KI vaut 10^{-1}M , et la force ionique, 10^{-1} également.

Tableau I. Mesures cinétiques

$[\text{KI}] = 10^{-1}\text{M}$; $\mu = 10^{-1}\text{M}$

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$				$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$			
t °C	$[\text{ArSnMe}_3]$	D_0	k_2	t °C	$[\text{ArSnMe}_3]$	D_0	k_2
1,6	$4,80 \cdot 10^{-3}$	0,890	215	1,5	$1,15 \cdot 10^{-3}$	1,000	775
4,2	$4,95 \cdot 10^{-3}$	1,010	247	1,4	$1,15 \cdot 10^{-3}$	1,000	739
9,6	$4,76 \cdot 10^{-3}$	0,860	290	10,6	$1,14 \cdot 10^{-3}$	1,030	1020
9,4	$4,76 \cdot 10^{-3}$	0,860	289	10,8	$1,14 \cdot 10^{-3}$	1,040	1010
20,1	$4,70 \cdot 10^{-3}$	1,560	430	18,2	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,020	1410
20,2	$4,70 \cdot 10^{-3}$	1,600	440	18,1	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,010	1390
25,5	$4,67 \cdot 10^{-3}$	1,540	522	28,9	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,945	1980
26,8	$4,82 \cdot 10^{-3}$	1,030	526	28,8	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,995	1940

Ces résultats nous ont permis de calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour les composés silicé et stannié: les valeurs sont respectivement 5,9 et 5,8 Kcal/mole, et 7,1 et 7,5 pour les log *PZ*.

Remarque: La réaction de protodétriméthylstannylation des dérivés benzéniques substitués de l'étain vérifie également la relation de HAMMETT-BROWN [1b]. En principe, elle permettrait donc aussi de déterminer les σ^+ des groupes $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$. Nous lui avons cependant préféré l'iododéstannylation qui se limite plus sûrement à la monosubstitution du *p*-phénylène-bis-triméthylétain: 1° la rapidité de cette réaction permet de choisir un rapport des concentrations initiales $[\text{I}_2]/[\text{Sn}]$ très faible ($D_0 \ll D'_0$); 2° le *p*-iodophényltriméthylétain, produit de mono-substitution, est fortement désactivé par rapport au produit de départ.

Discussion des résultats. – Les différentes valeurs proposées pour l'électronégativité du silicium et de l'étain sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau II. Valeurs d'électronégativité

Références	[22]	[23]	[6]	[4]	[24]	[25]	[26]	[27]	[2]
Si	1,8	1,90	1,90	1,8–1,9	1,9	1,99	1,74	1,8–1,9	1,9
Sn	1,7	1,93	1,96	1,8	1,9	1,92	2,02	1,8–1,9	1,7

Si seul l'effet inductif des deux métaux se manifestait, l'introduction du groupe triméthylmétal en *para* du site réactionnel devrait donc accélérer la réaction. (L'effet inductif donneur du groupe triméthylsilyle a d'ailleurs été confirmé par EABORN [7].) Or, le tableau III montre que le groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ a un effet électronique global pratiquement nul: on peut donc dire que l'effet inductif donneur de l'atome de silicium est exactement compensé par son effet mésomère capteur.

Tableau III. Effets électroniques des groupes étudiés

Dérivé	$k_2^{25^\circ}$	$k/k_0^4)$	$\log k/k_0$	$\sigma^+ ^5)$
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SnMe}_3$	513	1,01	0,004	-0,03
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SnMe}_3$	870 ³⁾	1,70	0,230	-0,12

Ce résultat concorde avec ceux du même type relevés dans la littérature, qui montrent que l'effet électronique d'un groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ fixé sur un cycle aromatique est très faible [9]. De plus, certaines réactions de substitution électrophile aromatique

Tableau IV. Effet électronique du groupe *p*- $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -

Réaction envisagée	σ_{para}
acide benzoïque + diphényldiazométhane	-0,022
pK_a de l'acide benzoïque dans l'eau à 25°	-0,07
pK_a de l'acide benzoïque dans un milieu EtOH/H ₂ O 50% à 25° [28]	+0,023
pK_a de l'ion anilinium dans l'eau à 25°	+0,08
pK_a apparent de l'ion diméthylanilinium dans EtOH/H ₂ O 50%	+0,11
pK_a de l'aniline dans un milieu EtOH/H ₂ O 50% [28]	+0,09
pK_a apparent du phénol dans EtOH/H ₂ O 30%	+0,07

³⁾ Après division par le facteur statistique.

⁴⁾ k_0 représente la constante de vitesse de l'iododétriméthylstannylation du phényltriméthylétain dans les mêmes conditions expérimentales [20]: $k_0 = 507 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

⁵⁾ Ces deux valeurs de σ^+ ont été obtenues à partir de l'équation de HAMMETT-BROWN, pour une valeur de $\rho = -2,54$ [20].

ont également été effectuées en *para* du groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -: on observe que le triméthylsilyl-benzène n'est nitré que 1,64 fois plus rapidement que le benzène [9]. Les réactions de scission du *p*-bis-triméthylsilyl-benzène par l'acide perchlorique aqueux dans le méthanol et par le brome dans l'acide acétique aqueux se font respectivement 1,25 et 1,5 fois plus vite que celle du dérivé non substitué [9].

En ce qui concerne le *p*-bis-triméthylstannyl-benzène, il réagit 1,7 fois plus rapidement que le dérivé non substitué. Ceci permet de dire que l'effet inductif donneur du groupe l'emporte sur un éventuel effet mésomère capteur du métal, mais une discussion plus poussée ne peut être abordée sur la base de ce résultat isolé. Signalons que la récente détermination des constantes de vitesse d'iododémallation du *p*-(*t*-butyl)-phényl-tricyclohexylétain et du *p*-tricyclohexylstannyl-phényl-tricyclohexylétain dans le tétrachlorure de carbone effectuée par EABORN [29] semble fournir des arguments en faveur d'un phénomène de résonance assez important entre l'étain et le cycle aromatique: alors que le groupe *p*-*t*-butyle active la réaction d'un facteur de 13,9, le groupe *p*-tricyclohexylstannyle ne l'accélère que d'un facteur de 10. Or, ces mesures étant effectuées dans un solvant réputé non polaire, l'activation due aux groupes envisagés reflète uniquement les effets électroniques de ces substituants. L'étain étant plus électropositif que le carbone, le dérivé *p*-tricyclohexylstannyle devrait réagir plus rapidement que son analogue carboné si l'effet inductif seul était en cause.

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

Rates of reaction between iodine and *p*-trimethylsilyl- and *p*-trimethylstannyl-phenyl-trimethyltin in methanol have been determined. These rates show that for the $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - substituent, the donor inductive effect and the withdrawing mesomeric effect of the metal cancel each other; for the $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ substituent, the donor inductive effect is preponderant.

Université Libre de Bruxelles
50, Av. F. D. Roosevelt, Bruxelles 5
Service de Chimie Organique
(Dir.: Prof. R. H. MARTIN)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pour I et V, voir resp. a) J. NASIELSKI & M. PLANCHON, Bull. Soc. chim. belges 69, 123 (1960), et b) O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, Helv. 47, 1695 (1964).
- [2] R. D. CROSS & V. A. FASSEL, J. Amer. chem. Soc. 77, 5858 (1955).
- [3] C. EABORN & K. C. PANDE, J. chem. Soc. 1960, 1566.
- [4] R. S. DRAGO, J. inorg. nuclear Chemistry 15, 237 (1960).
- [5] D. SEYFERTH & N. KAHLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 1080 (1960).
- [6] E. G. ROCHOW & A. L. ALLRED, J. inorg. nuclear Chemistry 17, 215 (1961).
- [7] C. EABORN, R. W. BOTT, K. C. PANDE & T. N. SWADDLE, J. chem. Soc. 1962, 1217.
- [8] V. F. MIRONOV & A. L. KRAVCHENKO, Chem. Abstr. 59, 15300 (1963); T. N. SRIVASTAVA & M. ONYSZUK, Canad. J. Chemistry 41, 1244 (1963); H. SCHMIDBAUR & H. HUSSEK, J. organomet. Chemistry 7, 235 (1964).

- [9] C. EABORN, «Organosilicon Compounds», Butterworths Scientific Publicat., London 1960.
- [10] A. M. COLEMAN & H. FREISER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4127 (1961); J. V. SWISHER, *Dissert. Abstr.* **27**, 2496 (1961); A. H. KONSTANT, *ibid.* **23**, 72 (1962).
- [11] R. WEST & C. S. KRAIHANZEL, *Inorg. Chemistry* **1**, 967 (1962).
- [12] J. J. EISCH & J. T. TRAINOR, *J. org. Chemistry* **28**, 487 (1963); E. A. V. EBSWORTH & S. G. FRANKISS, *J. chem. Soc.* **1963**, 661; R. D. CAVELL, G. URRY & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 822 (1963).
- [13] J. A. BEDFORD, J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & R. H. PRINCE, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 53 (1963).
- [14] J. KNIZEK, M. HORAK & V. CHVALOVSKY, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **28**, 3079 (1963).
- [15] J. CHATT & A. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1954**, 4403.
- [16] R. A. BENKESER, C. E. DE BOER, R. E. ROBINSON & D. M. LAUVE, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 53 (1963).
- [17] D. N. HAGUE & R. H. PRINCE, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 300.
- [18] H. OIKAWA, *J. chem. Soc. Japan* **84**, 453 (1963).
- [19] G. GIACOMELLO, *Gazz. chim. ital.* **68**, 422 (1938); V. S. GRIFFITHS & G. A. N. DERWISH, *J. mol. Spectroscopy* **3**, 165 (1959); D. P. CRAIG, *J. chem. Soc.* **1954**, 332.
- [20] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Helv.* **47**, 1695 (1964).
- [21] O. BUCHMAN, M. GROSJEAN & J. NASIELSKI, *Bull. Soc. chim. belges* **71**, 467 (1962).
- [22] L. PAULING, «The Nature of the Chemical Bond», Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1940, p. 64.
- [23] A. L. ALLRED & E. G. ROCHOW, *J. inorg. nuclear Chemistry* **5**, 269 (1958).
- [24] M. L. HUGGINS, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4123 (1953).
- [25] W. GORDY, *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 14 (1955).
- [26] R. T. SANDERSON, *J. chem. Physics* **23**, 2467 (1955).
- [27] H. O. PRITCHARD & H. A. SKINNER, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
- [28] E. A. CHERNYSEV & N. G. TOLSTIKOVA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1967**, 455.
- [29] C. EABORN, R. V. BOTT & J. A. WATERS, *J. chem. Soc.* **1963**, 681.

225. Recherches expérimentales sur l'ozonation des fumarate, maléate et cinnamate d'éthyle, suivie par spectrographie d'absorption IR.

par E. Briner, S. Fliszár et G. P. Rossetti

(3 IX 64)

Introduction. Des recherches expérimentales faites sur l'ozonation de nombreuses oléfines ont montré qu'à côté des ozonides, il se produit aussi des aldéhydes, en proportions plus ou moins élevées, se manifestant déjà peu après le début de l'ozonation par leur bande carbonyle¹⁾.

L'ozonation d'une oléfine de structure symétrique par rapport à la double liaison donne, à côté d'un ozonide, un seul aldéhyde en raison de cette symétrie même; alors que celle d'une oléfine dissymétrique en donne deux. En voici plusieurs exemples:

¹⁾ Nous ne retiendrons ici que les données expérimentales obtenues au cours des années 1956–59 dans le Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève. Quant aux mécanismes de l'attaque, par l'ozone, de la liaison éthylénique des oléfines, nous y reviendrons plus bas en rappelant les vues du Prof. R. CRIEGEE.