

223. Etude des composés d'addition du monochlorure d'iode avec divers hydrocarbures aromatiques par les méthodes réfractométrique, diélectrique et calorimétrique

par Jean-Jaques Schaer, Bona Torre et Désimir Janjic

Département de chimie physique de l'Université de Genève, 22, Bd des Philosophes

(12. VII. 73)

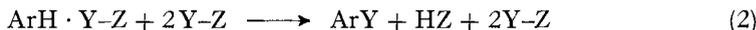
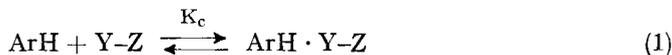
Summary. The composition of complexes resulting from the interaction of ICl with some aromatic hydrocarbons has been investigated by the method of continuous variations applied to measurements of the refractive index, of the dielectric constant, and of the heat of reaction.

Further, the equilibrium constant and the enthalpy of reaction for the formation of ICl-mesitylene complex were determined by dielectric and calorimetric methods. The latter yielded satisfactory results consistent with those obtained by UV. spectroscopy.

Introduction. – La formation des composés d'addition due à l'interaction de certains halogènes ou interhalogènes (accepteurs d'électrons) avec des hydrocarbures aromatiques (donneurs d'électrons) a été reconnue et mise en évidence notamment par Dewar [1], Benesi & Hildebrand [2–3], Fairbrother [4], Mulliken [5] et Keefer & Andrews [6]. Ces auteurs ont également montré qu'il s'agissait de complexes de composition 1:1 dont la formule générale était $\text{ArH} \cdot \text{Y-Z}$ (où ArH représente un hydrocarbure aromatique, Y et Z l'un des deux halogènes I ou Cl).

D'autre part, la constante d'équilibre K_c et la variation d'enthalpie ΔH_c caractérisant la formation, en solution dans le CCl_4 , de plusieurs complexes du type mentionné ci-dessus ont été déterminées par Andrews, Keefer, Ogimachi [6–8] et Whitaker & Sisler [9] par spectroscopie d'absorption dans l'UV, et le visible.

Etant donné l'intérêt que présentent ces interactions, nous avons examiné les possibilités et les limites d'autres méthodes d'investigation utilisées pour déterminer la composition, ΔH_c et K_c relatives à la formation de complexes qui se transforment assez lentement en d'autres composés que ceux qui leur ont donné naissance, selon les réactions suivantes proposées par Andrews & Keefer [10]:



Nous avons donc consacré la première partie de ce travail, à la vérification de la composition de certains de ces complexes par la méthode de Job (variations continues) [11] appliquée aux mesures d'indice de réfraction, de constante diélectrique et de chaleur de réaction.

Dans la seconde partie, nous nous sommes proposés de déterminer ΔH_c et K_c relatives au complexe Mésitylène · Monochlorure d'iode (Més · ICl) par l'étude des propriétés diélectriques des solutions au sein desquelles se forme le composé d'addition Més · ICl comme l'ont montré Few & Smith [12] ainsi que par des mesures calorimétri-

ques telles qu'elles ont été pratiquées en particulier par *Olofsson* [13], *Drago* [14] et *Lamberts* [15].

Partie expérimentale

1. *Réactifs*. Benzène, toluène: *Merck pro anal.*; *p*-xylène, mésitylène: *Fluka puriss.*; Monochlorure d'iode: préparé selon *Adams & Raynor* [16], resublimé à 5°/727 Torr, F. 27°.

2. *Appareillage*. Réfractomètre: *Hilger-Chance*, modèle M 456 pour liquide. Instrument de mesure de constante diélectrique: *Multi-Dekamètre WTW*, modèle DK 06. Cellule de mesure: *WTW* modèle MFL 1/S. Pycnomètre: selon *Reichauer* modifié, avec deux branches graduées. Thermostats: Ultrathermostats *Haake*, modèle NBS; thermostatisation effective à $\pm 0,02^\circ$. Calorimètre: Calorimètre de précision *LKB*, modèle 8700. Dans ce type de calorimètre, l'un des réactifs est contenu dans une ampoule de verre scellée (1 ml) que l'on brise sur une pointe de sahire soudée au fond du récipient de réaction (25 ou 100 ml) contenant l'autre réactif.

3. *Manipulation des réactifs*. Les interhalogènes utilisés étant décomposés par l'eau, la préparation des solutions et leur introduction dans les différentes cellules de mesure ont été effectuées dans une boîte à gants où régnait une humidité relative inférieure à 2%. D'autre part, en raison de leur agressivité, ces solutions ont été étudiées dans des cellules de mesure ne comportant que des éléments en verre et en platine, ou en métal rhodié.

4. *Système étudiés et mesures effectuées*. Toutes les solutions mentionnées ci-après ont été préparées dans le CCl_4 . Les fractions molaires X indiquées sur les diagrammes sont calculées par rapport aux réactifs, sans tenir compte du dissolvant.

4.1. *Vérification de la composition des complexes par la méthode de Job*. a) Mesure d'indice de réfraction: Solution 0,5M de ICl que l'on fait réagir respectivement avec des solutions 0,5M de benzène, toluène, *p*-xylène, mésitylène. Les mesures d'indice sont effectuées à 20°, pour la longueur d'onde $\lambda = 5895,9 \text{ \AA}$.

b) Mesures de constante diélectrique: Solution 0,5M de ICl que l'on fait réagir respectivement avec des solutions 0,5M de *p*-xylène et de mésitylène.

Les mesures de constante diélectrique se déroulent de manière analogue à celle de l'indice de réfraction, à 20 et 30°, à la fréquence de 2 MHz.

c) Mesures de chaleur de réaction: Solution 0,1M de ICl réagissant avec le mésitylène pur.

Le principe des mesures est décrit par [17]. En raison des caractéristiques techniques du calorimètre, on introduit le mésitylène pur dans l'ampoule et, dans le récipient de réaction, la solution de ICl en quantités telles que l'on obtienne la fraction molaire désirée du donneur et de l'accepteur. On ajoute encore du CCl_4 dans le réacteur de manière que le volume total (Més + sol. ICl + CCl_4) soit égal à 100 ml. Pour connaître l'effet thermique net dû à l'interaction des réactifs nous avons déterminé la chaleur de dissolution du mésitylène dans le CCl_4 . Les mesures sont effectuées à 25°.

4.2. *Détermination de K_c et ΔH_c* . a) Méthode diélectrique: Son principe est décrit par [12]. Elle consiste à déterminer la polarisation apparente à dilution infinie du ICl dans une série de mélanges réactionnels, à deux températures. On calcule K_c à ces deux températures et l'on obtient ΔH_c par la relation de *Van't Hoff*.

b) Méthode calorimétrique: Les mesures de chaleur de réaction, effectuées dans le cadre de la vérification de la composition du complexe ICl · Més, n'ont pu être utilisées pour déterminer K_c et ΔH_c . L'excès de Més par rapport au ICl est en effet de 10:1 au maximum ($X_{\text{ICl}} = 0,1$) et dans ces conditions, l'effet thermique dû à la réaction secondaire (2) (voir introduction) n'est pas négligeable, comparé à celui qui accompagne la réaction (1). Afin de réduire très sensiblement l'influence de la réaction (2) nous avons retenu les proportions et concentrations suivantes: adjonction de 0,5 ml d'une solution 0,5M de ICl dans le CCl_4 à des volumes de solution 5M de Més compris entre 15 et 100 ml; les excès de Més varient ainsi de 300:1 à 2000:1 respectivement. Une étude cinétique préliminaire a montré que dans ces conditions, il se forme, à 25°, de l'ordre de 1% d'iodomésitylène (I-Més) dans un laps de temps de 5 min. qui correspond à la durée nécessaire pour enregistrer l'effet thermique. Les mesures calorimétriques sont effectuées à 25°.

C. Résultats et discussion. – 1. *Vérification de la composition des complexes par la méthode de Job*.

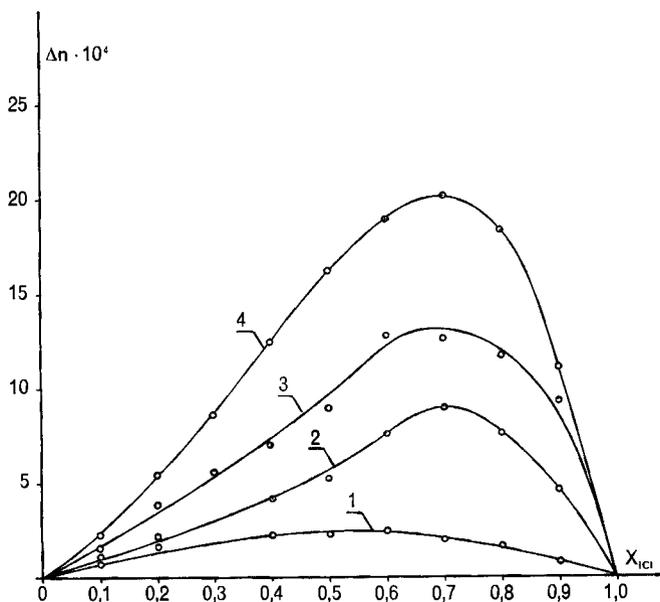


Fig. 1. Ecart Δn de l'indice de réfraction des solutions de $\text{ICl} + \text{Ar-H}$ dans le CCl_4 par rapport à la loi d'additivité appliquée aux mêmes systèmes considérés comme idéaux, en fonction de la fraction molaire du ICl

1) Benzène + ICl 0,5M; 2) Toluène + ICl 0,5M; 3) *p*-Xylène + ICl 0,5M; 4) Mésitylène + ICl 0,5M, $\theta = 20^\circ\text{C}$.

1.1. *Mesures d'indice de réfraction.* L'interaction du ICl avec les hydrocarbures ArH est mis en évidence (Fig. 1) par l'écart d'indice de réfraction Δn en fonction de la fraction molaire X_{ICl} du ICl . Cependant, la participation des produits de la réaction (2) à l'indice de réfraction global, se traduit par un déplacement plus ou moins prononcé des maxima des courbes Δn (X_{ICl}). Ces résultats ne permettent donc pas de se prononcer sur la nature (physique ou chimique) des interactions et sur la composition des complexes étudiés.

1.2. *Mesures de constante diélectrique.* Elles laissent apparaître, comme les mesures d'indice de réfraction, une interaction du ICl avec le *p*-xylène et le mésitylène. L'allure des courbes 1, 2 et 3 (Fig. 2) que l'on retrouve dans trois conditions expérimentales différentes, traduit également le rôle que joue la réaction secondaire (2) notamment lorsque $X_{\text{ICl}} > 0,5$.

1.3. *Mesures de chaleur de réaction.* La courbe de $\Delta H = f(X_{\text{ICl}})$ à 25° (Fig. 3) possède un maximum pour la valeur de $X_{\text{ICl}} = 0,5$. Pour le type d'interaction étudié, ce résultat signifie que lorsque le complexe est préparé à partir de mésitylène et de ICl dans la proportion stoechiométrique correspondant à la composition du composé d'addition, il se forme la quantité maxima de ce dernier et par suite, la quantité maxima d'iodomésitylène (réaction (2)) entraînant un dégagement maximum de chaleur. Donc, si en plus du critère de *Job* (proportionnalité entre quantité de complexe formé et chaleur dégagée) on tient compte de l'effet exothermique de la réaction (2), on peut

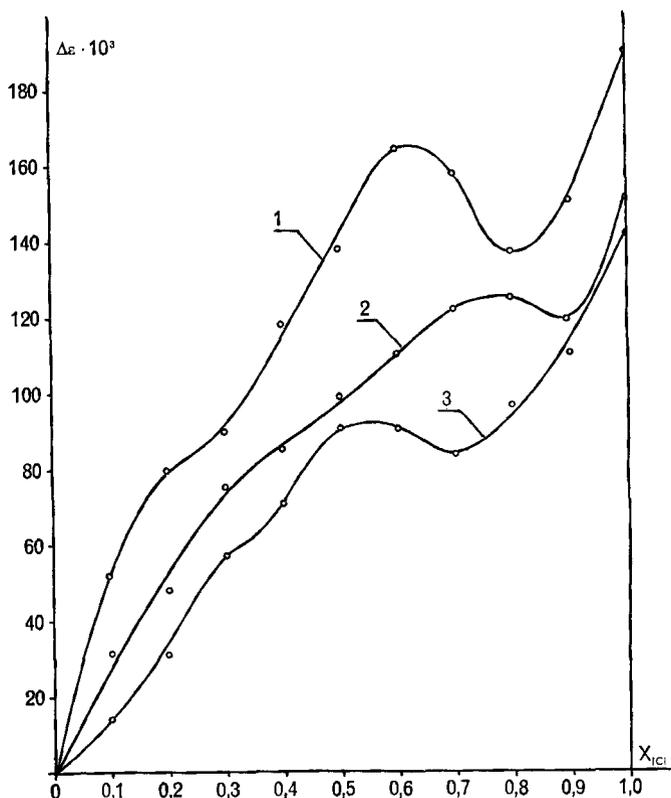


Fig. 2. Variation de la constante diélectrique $\Delta\epsilon$ des solutions de $\text{ICl} + \text{Ar-H}$ dans le CCl_4 (par rapport à la constante diélectrique des solutions de Ar-H 0,5M) en fonction de la fraction molaire du ICl
 1) Mésitylène + ICl 0,5M, $\theta = 20^\circ\text{C}$; 2) *p*-Xylène + ICl 0,5M, $\theta = 20^\circ\text{C}$; 3) Mésitylène + ICl 0,5M, $\theta = 30^\circ\text{C}$.

affirmer que le maximum de la courbe de $\Delta H = f(X_{\text{ICl}})$, situé au point $X_{\text{ICl}} = 0,5$, correspond à une composition 1:1 du complexe.

2. Détermination de ΔH_c et de K_c .

2.1. *Méthode calorimétrique.* Cette méthode permet de déterminer simultanément, à une température donnée, K_c et ΔH_c accompagnant la formation d'un complexe, pour autant que celui-ci ne se transforme pas en d'autres composés que ceux qui lui ont donné naissance, selon la réaction:



où A = accepteur (ICl), D = donneur (Més), AD = complexe ($\text{ICl} \cdot \text{Més}$).

En choisissant les proportions de Més et de ICl indiquées sous B.4.2.b) la réaction (2) est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer la condition énoncée ci-dessus comme pratiquement réalisée.

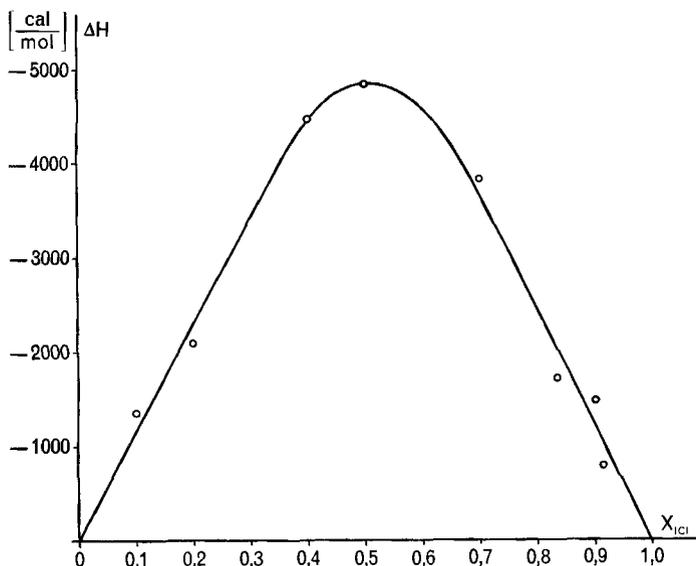


Fig. 3. Variation d'enthalpie ΔH accompagnant l'interaction du mésitylène et du ICl en solution dans le CCl_4 en fonction de la fraction molaire du ICl introduit dans le réacteur du calorimètre

$\theta = 25^\circ C$.

ΔH_c et K_c sont déterminées simultanément [13] à partir des variables expérimentales a , d , V et h au moyen de l'équation:

$$\Delta H_c^2 - \Delta H_c \cdot h \left(1 + \frac{a}{d} + \frac{V}{K_c \cdot d} \right) + h^2 \cdot \frac{a}{d} = 0 \quad (4)$$

où a = nombre initial de moles d'accepteur

d = nombre initial de moles de donneur

V = volume total du mélange réactionnel (A + D + solvant) (l)

h = chaleur nette mise en jeu par l'interaction A + D, rapportée à un mol de A (cal · mol⁻¹).

L'équation (4) est résolue par minimisation de la somme:

$$\sum_{i=1}^n \left[\Delta H_c^2 - \Delta H_c \cdot h \left(1 + \frac{a_i}{d_i} + \frac{V_i}{K_c \cdot d_i} \right) + h_i^2 \frac{a_i}{d_i} \right]^2 \quad (5)$$

(où n = nombre de mesure de h , voir tableau).

dans laquelle on a introduit un ensemble de valeurs plausibles de ΔH_c et K_c .

Le minimum de cette somme, calculée par un ordinateur au moyen d'un programme approprié¹⁾, donne les valeurs les plus probables de ΔH_c et K_c .

Les résultats de mesures sont consignés dans le tableau suivant.

d	a	h	V
mol Més	mol ICl	kcal/mol ICl	ml
$75 \cdot 10^{-3}$	$0,255 \cdot 10^{-3}$	-3,91	100,51
$200 \cdot 10^{-3}$	$0,133 \cdot 10^{-3}$	-3,95	100,26
$250 \cdot 10^{-3}$	$0,244 \cdot 10^{-3}$	-4,14	100,49
$300 \cdot 10^{-3}$	$0,248 \cdot 10^{-3}$	-4,39	100,49
$500 \cdot 10^{-3}$	$0,249 \cdot 10^{-3}$	-4,44	100,50
$571 \cdot 10^{-3}$	$0,227 \cdot 10^{-3}$	-4,50	100,45

Les grandeurs cherchées ont pour valeurs, à 25°:

$$\Delta H_c = -4,45 \text{ kcal/mol de complexe formé}$$

$$K_c = 8,63 \text{ l/mol}$$

On en déduit les valeurs correspondantes de ΔG et ΔS :

$$\Delta G = -1280 \text{ cal/mol (qui est sensiblement égale à } \Delta G^\circ)$$

$$\Delta S = -10,6 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

L'estimation des erreurs sur ΔH_c et K_c déterminées par calorimétrie est l'objet d'une étude en cours.

Nous constatons que la valeur de ΔH_c déterminée par calorimétrie est voisine de celle obtenue par spectroscopie (-4,68 kcal/mol) [8]. Par contre, notre valeur de K_c est environ deux fois plus élevée que celles qui résultent de mesures spectroscopiques, soit 3,7 l/mol [8] et 4,59 l/mol [9].

Cette différence s'explique par le fait qu'un écart important sur K_c n'entraîne qu'une faible différence sur ΔH_c .

2.2. Détermination de la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'iodomésitylène. En faisant l'hypothèse simplificatrice qu'en présence d'un important excès de ICl, le Més est complètement transformé en iodomésitylène (I-Més), selon les réaction (1) et (2), on peut se faire une idée de la variation d'enthalpie ΔH_1 correspondant à cette transformation. En soustrayant ΔH_c de ΔH_1 , on obtient la variation d'enthalpie ΔH_2 résultant de la formation d'un mol de I-Més à partir d'un mol de complexe.

Pour un excès de ICl de 10:1, $\Delta H_1 = -8,35 \text{ kcal/mol de I-Més d'où}$

$$\Delta H_2 = -8,35 - (-4,45) = -3,90 \text{ kcal/mol de I-Més}$$

Ce résultat, bien qu'approximatif, est intéressant car il montre que, dans des conditions expérimentales inadéquates, ΔH_2 est de l'ordre de ΔH_c .

2.3. Méthode diélectrique. Les variations de constante diélectrique entre les différentes séries de solutions étudiées étant trop faibles, nous avons renoncé à utiliser cette méthode pour déterminer K_c et ΔH_c .

D. Conclusions. – a) Des trois grandeurs étudiées par la méthode de Job, seule la chaleur de réaction se prête à la détermination de la composition du type de complexe $\text{ArH} \cdot \text{ICl}$.

¹⁾ Library programme N° D 506 'Minuit' CERN, Genève: Package of programme to minimize function of n variables. Ce programme a été adapté pour nos besoins par R. Morel, Institut de Stat. math., Université de Genève.

b) La calorimétrie convient à la détermination de K_c et ΔH_c relatives à la formation du complexe instable $\text{ICl} \cdot \text{Més}$; il faut toutefois opérer dans des conditions expérimentales telles que les effets de la réaction secondaire (2) soient négligeables. La valeur (approximative) de ΔH_2 fait d'ailleurs ressortir l'importance du choix des proportions de ICl et de Més .

Nous remercions Mr. R. Morel, Institut de statistiques mathématiques de l'Université de Genève, de sa précieuse collaboration. Nous exprimons également notre gratitude au *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour le soutien financier qu'il nous a accordé au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. 406 (1946).
- [2] H. A. Benesi & J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 70, 2832 (1948).
- [3] H. A. Benesi & J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949).
- [4] F. Fairbrother, J. chem. Soc. 1051 (1948).
- [5] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950).
- [6] R. M. Keefer & L. J. Andrews, J. Amer. chem. Soc. 72, 5170 (1950).
- [7] L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 74, 4500 (1952).
- [8] N. Ogimachi, L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 4202 (1955).
- [9] R. D. Whitaker & H. H. Sisler, J. phys. Chemistry 67, 523 (1963).
- [10] L. J. Andrews & R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 79, 1412 (1956).
- [11] P. Job, Ann. Chim. 9, 1ère part. 113 (1929).
- [12] A. V. Few & J. W. Smith, J. chem. Soc. 2781 (1949).
- [13] G. Olofsson, Acta chem. scand. 21, 1892 (1967).
- [14] T. F. Bolles & R. S. Drago, J. Amer. chem. Soc. 87, 5015 (1965).
- [15] L. Lamberts, Ind. chim. belge 36, 347 (1971).
- [16] D. M. Adams & J. B. Raynor, Advanced practical inorganic chemistry, éd. Wiley & Sons, London, New York, Sydney, 1965.
- [17] J. J. Schaer, Thèse de doctorat N° 1553, 4 février 1971, Université de Genève.

224. Die Struktur des sogenannten Anhydro-N-oxy-nornarceins [1]

Vorläufige Mitteilung¹⁾von W. Klötzer²⁾ und W. E. Oberhänsli³⁾

(30. VII. 73)

Zusammenfassung. Aus α -Narcotin-N-oxid **1** erhält man durch Isomerisierung das sogenannte Anhydro-N-oxy-nornarcein. Die bisherigen Strukturannahmen **A** [2] und **B** [3] werden zur Acht-ring-Formel **2** korrigiert. β -Hydrastin-N-oxid **1a** liefert bei der Isomerisierung ein Gemisch aus zwei Verbindungen mit der Bruttoformel eines Anhydro-N-oxy-norhydrasteins, von denen eine ebenfalls die Achtring-Struktur **2a** aufweist, die zweite jedoch das unter Ringöffnung entstandene Enollacton **3** darstellt.

Für das sogenannte Anhydro-N-oxy-nornarcein (Smp. 228°–229°) wurden in der Literatur die beiden Strukturformeln **A** [2] und **B** [3] angegeben. Die Auswertung der

¹⁾ Die ausführliche Mitteilung wird in Mh. Chem. erscheinen.

²⁾ Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

³⁾ Forschungslaboratorien der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel.