

## References

- 1 Z. Shaw, A. Fisher and D. Happer, *Chem. Soc. A*, 1818 (1971).
- 2 M. S. Masoud, A. Kaddah, A. Khalid and N. I. Tawfik, *Indian J. Chem.*, (1979), accepted for publication.
- 3 J. G. Jones, J. B. Pooler, J. C. Tonkison and R. C. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2001 (1958).

### Thermodynamic Nitration Rates of Aromatic Compounds from Kinetic Data in Aqueous Sulphuric and Perchloric Acids. A Comparison of the Results Referred to Water as Standard State

N. C. MARZIANO, A. ZINGALES and A. M. GAVAGNIN

Facoltà di Chimica Industriale, Università, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy

Thermodynamic nitration rates ( $k_2^0$ ) referred to water as standard state are given for some aromatic compounds nitrating *via* Wheland intermediate. The values have been calculated by a new mechanistic criterion (eqn. 1) involving  $M_C$  activity coefficient relationship [1–4] (eqn. 2)

$$\log k_2^0 = \log k_{2\text{obs}} - \log [H^+] + \log a_w - \log K_{\text{HNO}_3} - \log \frac{f_{\text{AR}} f_{\text{NO}_2^+}}{f} - \log \frac{f_{\text{HNO}_3} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{NO}_2^+}} \quad (1)$$

$$M_C = - \log \frac{f_{\text{B}_i} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{B}_i \text{H}^+}} \quad (2)$$

where  $a_w$  = water activity,  $f$  = molarity activity coefficient and suffixes  $i, j$ , etc. identify the indicators.

Experimental rate constants ( $k_{2\text{obs}}$ ) measured both in sulphuric and perchloric acids have been used. Thermodynamic  $pK_a$  values of nitric acid (equilibria 3 and 4) obtained by Raman spectra in sulphuric [5] and perchloric acids [6] have been also utilized.



The validity of the results and the confidence intervals of the values are discussed.

A new nitration scale of reactivity, relative to benzene, is given for some substituted benzene deri-

vatives. Discussions on the rate determining step of benzene are also reported accounting for the results in the range 51–82%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 57–65%  $\text{HClO}_4$  [7].

## References

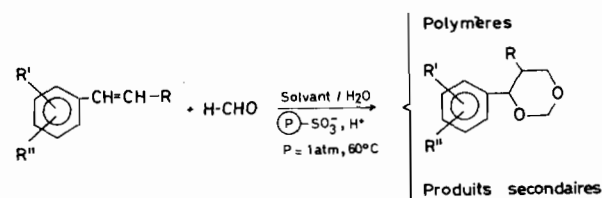
- 1 N. C. Marziano, G. M. Cimino and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1915 (1973).
- 2 N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Tomasin and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 309 (1977).
- 3 P. G. Traverso, N. C. Marziano and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 805, 1977.
- 4 N. C. Marziano, A. Tomasin and P. G. Traverso, *J. Chem. Soc., Perkin II*, in press.
- 5 N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. De Santis and M. Sampoli, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 873 (1978).
- 6 Unpublished results.
- 7 N. C. Marziano, P. G. Traverso and G. M. Cimino, *J. Chem. Soc., Perkin II*, in press.

### Rôle de l'Eau et de la Nature du Solvant sur l'Orientation de la Réaction de Prins

M. DELMAS<sup>†</sup> et A. GASET

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (Inst. Nat. Polytechnique) 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

L'étude de la réaction de condensation du formol sous différentes formes (formaldéhyde en solution aqueuse, paraformaldéhyde et trioxanne) sur le styrène et divers substrats présentant le motif styrique a été réalisée en présence d'un catalyseur acide fort. Ce rôle est ici joué par des résines échangeuses de cations macroporeuses [1].



Des solvants de basicité différentes, des constantes diélectriques variées, miscibles ou non à l'eau ont été choisis pour réaliser ce travail. Ils se sont avérés être pour une grande part responsables de la haute sélectivité de la réaction en dioxannes-1,3; l'autre part étant jouée par l'eau du milieu réactionnel et

<sup>†</sup>Faculté des Sciences et Techniques de Sfax, Sfax, Tunisie.

d'hydratation de la résine. Par ailleurs il a toujours été tenu compte des interactions échangeurs d'ions-solvant [2]. Les points principaux qui ressortent de cette étude peuvent être résumés ainsi:

a) Effectuée en milieu aqueux la réaction n'est pas sélective.

b) Effectuée en milieu mixte eau-solvant le rôle extractant du solvant est mis en évidence et la réaction devient hautement sélective en dioxanne-1,3.

c) Effectuée en milieu organique, l'eau n'intervenant qu'en quantité très faible et connue dans le sein de la résine, la sélectivité en dioxanne est maintenue. Elle est toutefois influencée par les propriétés du solvant considéré. L'utilisation d'un tel milieu présente surtout l'avantage de mettre en relief de façon très nette les rôles joués par les substituants R,R' et R'' au niveau de l'activation de la liaison éthylénique.

Les implications de ces divers paramètres, jouant au niveau du soluté et du solvant sur le mécanisme de la réaction sont confirmées par la stéréochimie privilégiée des dioxannes obtenus.

d) Effectuée en milieu 'non-aqueux' (résines séchées) l'obtention de dioxannes est très défavorisée au profit de la formation de polymère qui devient alors prépondérante.

e) Enfin, il est important de signaler qu'il n'est plus nécessaire d'utiliser le formol en fort excès comme on peut le relever dans la littérature [3, 4]. En effet, dans les conditions qui ressortent de cette étude, l'aldéhyde et l'alcène sont utilisés en quantités stoechiométriques et conduisent à des réactions quasiment quantitatives. Ce dernier point met en outre en évidence les avantages que la simplification expérimentale de cette réaction répercutent sur le plan pratique.

#### Références

- 1 M. Delmas, Ph. Kalck, J. P. Gorrichon and A. Gaset, *J. Mol. Cat.*, 4, 443 (1978).
- 2 D. Pietrzyk, *CRC Critical Reviews in analytical Chemistry*, 6, 131 (1976).
- 3 Ch. Bocard, M. Hellin, M. Davidson and F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. France*, 2, 490 (1970).
- 4 D. Adams and S. Bhatnagar, *Synthesis*, 10, 661 (1977).

#### Mechanism Change with Solvent Polarity in Naphthalene Isopropylation

ÁKOS SIMON\* and TAMÁS BARTIK

Dept. of Organic Chemistry, Veszprém University of Chemical Industry, Veszprém, P.O.B. 28, H-8201, Hungary

The kinetics of the naphthalene isopropylation in homogeneous chloro benzene and nitromethane

solutions has been investigated using  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  as catalyst at 25 °C. The rate equations are given by:

$$r_o = k_{\text{obs}} [\text{C}_{10}\text{H}_8]_o [i\text{PrBr}]_o [\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2]_o \quad (1)$$

in chlorobenzene, and

$$r_o = k'_{\text{obs}} [\text{C}_{10}\text{H}_8]_o^{0.5} [i\text{PrBr}]_o [\text{AlCl}_3]_o \quad (2)$$

$$= k' [\text{C}_{10}\text{H}_8]_o [i\text{PrBr}]_o [\text{AlCl}_3]_o + k'' [i\text{PrBr}]_o [\text{AlCl}_3]_o \quad (3)$$

in nitromethane.

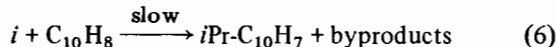
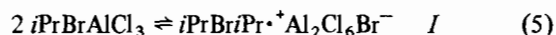
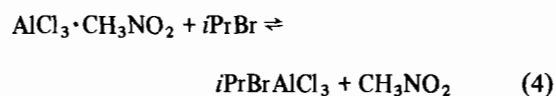
Using other alkyl bromides, the following exponents for  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  have been found in nitromethane:

Alkyl Bromide:	EtBr	<i>i</i> PrBr	<i>t</i> BuBr	
Exponent of $\text{C}_{10}\text{H}_8$ :	1.00	0.50	0.39	at -10 °C

In mixed solvents the  $r_o$  vs.  $c_{\text{CH}_3\text{NO}_2}$  showed a minima when the ratio  $\text{CH}_3\text{NO}_2:\text{AlCl}_3$  ranged between 50 and 100. Due to the  $\text{AlCl}_3$  self-ionization, the conductivity of a chloro benzene solution of  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$  increases exponentially with  $c_{\text{CH}_3\text{NO}_2}$ .

Based on these observations and on computing possible reactions, the following mechanisms can be proposed:

in chlorobenzene



in nitromethane

