

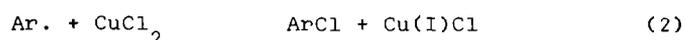
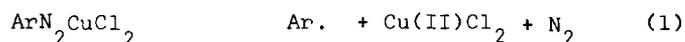
REACTION DE SANDMEYER PAR LE CHLORURE FERREUX

Yoichi NAKATANI

Laboratoire de Chimie Alimentaire
 Université d'Ochanomizu, Bunkyo, Tokio.

(Received in France 2 September 1970; received in UK for publication 5 October 1970)

Le caractère unique des sels cuivreux sur la réaction de Sandmeyer est bien connu ¹⁾. Le mécanisme de cette réaction a été proposé par J.K. KOCHI ²⁾ comme suit :



L'utilisation des composés ferreux n' avait pas été essayée, probablement à cause de la valeur élevée du potentiel d'oxydo-réduction ³⁾ du fer, comparée au cuivre. Ceci laissait prévoir des difficultés dans l'étape (1) ⁴⁾ ci-dessus.

Cependant, nous montrons les résultats obtenus (Table 1) par réaction des divers cations aryldiazonium en présence de chlorure ferreux.

TABLEAU 1

REACTION DES SELS D'ARYLDIAZONIUM AVEC LE CHLORURE FERREUX

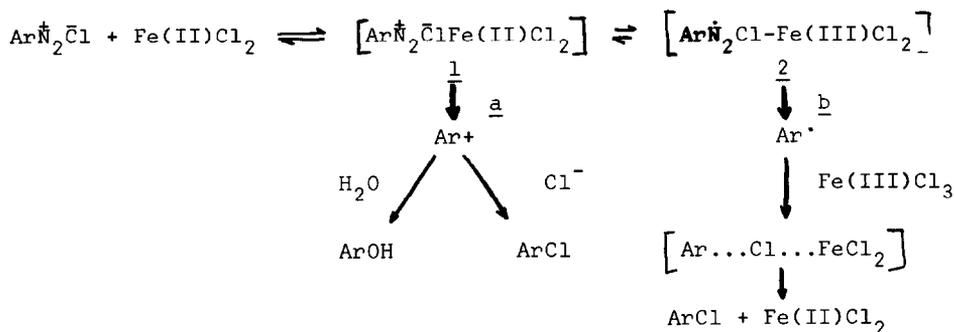
Produits de départ : Substituants des Benzènediazoniums	Rendements (mole%) des produits obtenus	
	Chlorures	Phénols
o-NO ₂	79	-
m-NO ₂	63	-
p-NO ₂	79	-
o-CH ₃ , p-NO ₂	80	-
o-NO ₂ , p-NO ₂	85	-
o-COOH	53	40
p-COOH	62	31
o-Cl	75	-
p-Cl	78	2
H	1	90
o-CH ₃	14	76
m-CH ₃	6	83
p-CH ₃	13	72
o-OCH ₃	54	1

- 2 -

m-OCH ₃	19	22
p-OCH ₃	35	1

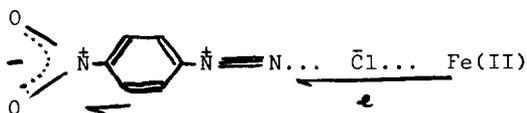
Ces résultats pourraient être expliqués comme indiqué sur la Fig. 1.

Fig. 1. MECANISME PROBABLE POUR LES REACTIONS DES IONS ARYLDIAZONIUM AVEC LE CHLORURE FERREUX



Dans le cas de l'ion benzènediazonium ou quand il porte des substituants donneurs d'électrons, la décomposition thermique du complexe **1** ou de l'ion aryldiazonium lui-même en cation aryle (la route a) est préférée et par conséquent on obtient principalement les phénols avec de petites quantités de chlorures.

Mais si le noyau benzénique est substitué par des groupes attracteurs d'électrons, la formation du radical aryle (voie b) est facilitée par le transfert (1 → 2)⁵⁾ d'un électron du Fe(II) au cation aryldiazonium, ce qui peut être favorisé par un complexe activé ponté⁶⁾ comme l'état de transition ci-dessous.



Dans l'étape suivante, l'obtention unique de chlorures aryles avec les nitrobenzènes a montré que l'oxydation du radical aryle⁷⁾ a lieu par transfert du ligand Cl⁻²⁾.

On sait que les substituants donneurs d'électrons accélèrent la vitesse de décomposition des ions aryldiazonium, mais que ceux qui sont attracteurs la retardent⁸⁾ et aussi que la vitesse de la réaction de Sandmeyer va

- 3 -

en décroissant ⁹⁾ dans l'ordre $p\text{-NO}_2 > p\text{-Cl} > \text{H} > p\text{-CH}_3$. Ceci s'accorde bien avec nos résultats.

Dans le cas ¹⁰⁾ du groupe o - ou $p\text{-OCH}_3$ on obtient d'assez grandes quantités de chlorures, par comparaison avec le substituant CH_3 (trois isomères) ou $m\text{-OCH}_3$. Ils sont obtenus non seulement par la route a mais aussi par la voie b, car l'effet de la résonance comme ci-dessous donne un caractère de la liaison double à la liaison $\overset{\cdot}{\text{N}}_2\text{-Ar}$, dont la coupure devient difficile ¹¹⁾



L'extension de cette réaction en utilisant d'autres ligands ferreux est en cours.

Nous remercions les Professeurs T. YAMANISHI et M. MATSUI pour des discussions et des encouragements.

REFERENCES

- 1) W.A. WATERS, J. Chem. Soc. 1922, 266.
- 2) J.K. KOCHI, J. Am. Chem. Soc. 79, 2942 (1957).
- 3) E_0 (eV) aqueux; $\text{Fe(III)} + e \rightarrow \text{Fe(II)}$: 0,77 et $\text{Cu(II)} + e \rightarrow \text{Cu(I)}$: 0,15
- 4) La possibilité de l'étape (2) avait été montrée par (a) J.K. KOCHI, J. Am. Chem. Soc. 78 4815 (1956), (b) Y. NAKATANI et M. MATSUI, Tetrahedron Letters, 1967, 4085; Y. NAKATANI et M. MATSUI, J. Agr. Biol. Chem. 32, 734 (1968). Le mécanisme de la chloration des cétones par Fe(III)Cl_3 en milieu $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ serait : $\text{RCOCH}_2\text{R} \xrightarrow{\text{Fe(III)}} \text{RCO}\dot{\text{C}}\text{HR} \xrightarrow{\text{Fe(III)/Cl}^-} \text{RCOCHClR}$, ce qui sera discuté dans un mémoire prochain.
- 5) L'équilibre entre les complexes 1 et 2 est suggéré : la couleur de la solution change en noir immédiatement après l'addition du p -nitrobenzènediazonium au chlorure ferreux et l'ion Fe(III) est détecté par SCN^- .
- 6) F. BASOLO et R.G. PEARSON, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd ed., John Wiley and Sons, 1967, p. 454.
- 7) L'existence du radical aryle : on obtient à côté du p -nitrochlorobenzène, le p -nitroiodobenzène par réaction de p -nitrobenzènediazonium sur le chlorure ferreux avec addition de I_2 .
- 8) M.L. CROSSLEY, R.H. KIENLE et C.H. BENBROOK, J. Am. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).

- 4 -

- 9) W.A. COWDREY et D.S. DAVIES, J. Chem. Soc. 1949, 48.
 - 10) Ici on obtient de plus de petites quantités de quinones et beaucoup de substances résineuses.
 - 11) E.S. GOULD, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", H. Holt and Company, 1959, p. 458.
-