

238. Études cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques.

I. Réactions de solvolysé et d'échange de dérivés chlorométhylés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés¹⁾

par P. J. C. Fierens²⁾, H. Hannaert, J. Van Rysselberge et R. H. Martin.

(13 X 55)

Depuis 1940, de nombreuses études théoriques ont été consacrées à la structure électronique des hydrocarbures polycycliques aromatiques³⁾. Ces travaux revêtent une importance incontestable pour le chimiste organicien. En effet, il a été suggéré (*C. A. Coulson*; *R. Daudel*; *A. & B. Pullman*; *R. D. Brown*, etc.) que des grandeurs comme l'indice de valence libre, l'indice d'autopolarisabilité, la charge de sommet et l'indice de liaison sont étroitement liées à la réactivité.

Des études cinétiques expérimentales ont été entreprises pour étayer quantitativement ces conclusions. Quelques publications concernant des réactions de substitution, sur le noyau, des hydrocarbures polycycliques aromatiques alternants⁴⁻⁸⁾ ont établi l'existence de relations linéaires entre, d'une part, le logarithme de la vitesse spécifique relative, et, d'autre part, l'indice de valence libre ou l'énergie de localisation du sommet correspondant.

En dépit de leur grand intérêt, ces travaux présentent le désavantage d'être limités aux sommets les plus réactifs.

Cet inconvénient peut être évité en localisant le centre d'attaque. Pour atteindre ce but, nous avons fixé sur le sommet choisi une chaîne latérale CH_2Cl qui est susceptible de subir une réaction de substitution nucléophile de mécanisme défini. Nous avons engagé onze dérivés chlorométhylés polycycliques aromatiques condensés, dans une réaction de solvolysé (milieux ternaires : eau – acide formique – dioxanne), et dans une réaction d'échange $\text{S}_{\text{N}}2$ (KI en solution acétonique).

¹⁾ Ce travail a été présenté au XIVe Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Zurich, juillet 1955.

²⁾ Associé au *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique*.

³⁾ *A. & B. Pullman*, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Masson, Paris 1952; *R. D. Brown*, Quart. Rev. **6**, 63 (1952).

⁴⁾ *E. C. Kooyman & E. Farenhorst*, Trans. Farad. Soc. **49**, 58 (1953).

⁵⁾ *I. M. Roitt & W. A. Waters*, J. chem. Soc. **1952**, 2695.

⁶⁾ *J. R. Dunn, W. A. Waters & I. M. Roitt*, J. chem. Soc. **1954**, 580.

⁷⁾ *M. Levy & M. Szwarc*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1949 (1955).

⁸⁾ *C. A. Coulson*, J. chem. Soc. **1955**, 1435.

Au cours de cette étude expérimentale, nous nous sommes proposés d'utiliser les données des diagrammes moléculaires des hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés alternants $\text{Ar}-\text{H}$, pour la prévision et l'interprétation des réactivités relatives que manifestent les dérivés $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$ au cours de ces transformations.

Ce travail s'apparente à celui de *Sixma*¹⁾ qui a, tout récemment, étendu l'étude cinétique que *van Opstael*²⁾ avait consacrée à la réaction entre le dinitro-2,4-chlorobenzène et diverses amines polycycliques aromatiques. En effet, dans ces deux cas, le site réactionnel se trouve en chaîne latérale, en α du noyau aromatique.

I. Résultats expérimentaux.

A. Réaction d'échange S_N2 . Nous avons déterminé les paramètres d'*Arrhenius* relatifs à l'action, dans l'acétone anhydre, de l'iodure de potassium sur les halogénures suivants: chlorure de benzyle, chlorométhyl-1- et -2-naphtalènes, chlorométhyl-1-, -2-, -3-, -4- et -9-phénanthrènes, chlorométhyl-9-anthracène, chlorométhyl-3-pyrène et chlorométhyl-10-benzanthracène-1,2.

Les mesures cinétiques ont été réalisées à l'aide d'une méthode conductométrique³⁾, et les constantes de vitesse, exprimées en $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$, ont été calculées par la formule du second ordre ou par l'équation simplifiée lorsque les concentrations initiales des réactifs sont égales. De plus, il a été tenu compte du coefficient d'expansion du solvant (0,00143).

Le tableau I rassemble nos résultats expérimentaux et mentionne la température (t) en degrés centigrades, le nombre de mesures (n), la concentration initiale en halogénure organique (a) et en iodure de potassium (b) exprimée en $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ et la vitesse spécifique observée (k_2).

Tableau I.
Réaction: $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KI}$ (acétone anhydre).

Halogénure	t °C	n	a	b	k_2
Chlorure de benzyle	20,0	20	0,10162	0,01991	$2,93 \cdot 10^{-4}$
	25,1	20	0,10214	0,01976	$5,21 \cdot 10^{-4}$
	25,1	20	0,10204	0,01980	$5,23 \cdot 10^{-4}$
	40,0	20	0,09965	0,01933	$2,23 \cdot 10^{-3}$
	60,0	20		0,01366	$1,30 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-1-naphtalène	25,1	20		0,01437	$2,24 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20		0,01407	$1,10 \cdot 10^{-2}$
	48,5	20		0,01391	$2,21 \cdot 10^{-2}$
	60,0	20		0,01391	$6,78 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-2-naphtalène	30,0	20		0,01429	$2,21 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20		0,01401	$5,00 \cdot 10^{-3}$
	48,5	20		0,01373	$1,11 \cdot 10^{-2}$
	60,0	20		0,01355	$2,67 \cdot 10^{-2}$

¹⁾ *F. L. J. Sixma*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74**, 168 (1955).

²⁾ *H. J. van Opstael*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 901 (1933).

³⁾ *P. J. C. Fierens, A. Halleux & H. Hannaert*, Bull. Soc. chim. belges **64**, 191 (1955).

Tableau I (suite).

Halogénure	t °C	n	a	b	k ₂
Chlorométhyl-1- phénanthrène	30,0	20	0,01395		$4,28 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20	0,01369		$1,14 \cdot 10^{-2}$
	48,5	20	0,01353		$2,50 \cdot 10^{-2}$
	60,0	18	0,01338		$6,76 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-2- phénanthrène	30,0	20	0,01394		$1,95 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20	0,01370		$5,22 \cdot 10^{-3}$
	48,5	20	0,01357		$1,10 \cdot 10^{-2}$
	60,0	18	0,01338		$2,68 \cdot 10^{-2}$
	73,5	20	0,01309		$7,70 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-3- phénanthrène	30,0	17	0,01395		$2,19 \cdot 10^{-3}$
	48,5	20	0,01354		$1,21 \cdot 10^{-2}$
	60,0	20	0,01337		$3,12 \cdot 10^{-2}$
	73,5	16	0,01313		$8,01 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-4- phénanthrène	30,0	20	0,01383		$5,02 \cdot 10^{-3}$
	30,0	20	0,01387		$5,02 \cdot 10^{-3}$
	60,0	20	0,01327		$7,78 \cdot 10^{-2}$
	60,0	20	0,01331		$7,78 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-9- phénanthrène	30,0	19	0,01393		$4,37 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20	0,01390		$1,13 \cdot 10^{-2}$
	48,5	20	0,01357		$2,43 \cdot 10^{-2}$
	60,0	20	0,01333		$6,63 \cdot 10^{-2}$
	60,0	18	0,01335		$6,62 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-9- anthracène	10,0	20	0,01472		$9,78 \cdot 10^{-4}$
	0,0	20	0,01452		$3,00 \cdot 10^{-3}$
	20,0	20	0,01409		$2,24 \cdot 10^{-2}$
	25,5	20	0,01399		$4,10 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-3- pyrène	0,0	20	0,01442		$6,57 \cdot 10^{-4}$
	20,0	20	0,01400		$5,53 \cdot 10^{-3}$
	25,1	20	0,01391		$9,14 \cdot 10^{-3}$
	30,0	20	0,01382		$1,52 \cdot 10^{-2}$
Chlorométhyl-10- benzanthrène-1,2	-10,0	20	0,01364		$5,37 \cdot 10^{-4}$
	0,0	20	0,01344		$1,80 \cdot 10^{-3}$
	20,0	20	0,01410		$1,57 \cdot 10^{-2}$
	30,0	20	0,01390		$4,57 \cdot 10^{-2}$

Le tableau II est relatif aux énergies d'activation (E), exprimées en kilocalories par mole, aux logarithmes des facteurs de fréquence (log PZ) et aux écarts-types correspondants (σ) calculés par la méthode des moindres carrés¹⁾. On y trouve également la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°.

¹⁾ S. Huyberechts, A. Halleux & P. Kruys, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

Tableau II.
Réaction: Ar—CH₂Cl + KI (acétone anhydre).

Dérivés chlorométhylés	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	$k_2 (25^\circ)$
	18,22	0,03	10,07	0,02	$5,10 \cdot 10^{-4}$
	18,95	0,10	11,26	0,06	$2,30 \cdot 10^{-3}$
	16,75	0,06	9,42	0,04	$1,36 \cdot 10^{-3}$
	18,23	0,02	10,79	0,01	$2,64 \cdot 10^{-3}$
	17,52	0,05	9,94	0,03	$1,23 \cdot 10^{-3}$
	17,44	0,07	9,94	0,05	$1,41 \cdot 10^{-3}$
	18,20	0,06	10,84	0,04	$3,11 \cdot 10^{-3}$
	18,23	0,02	10,79	0,02	$2,64 \cdot 10^{-3}$
	16,32	0,05	10,55	0,04	$3,81 \cdot 10^{-2}$
	17,04	0,02	10,42	0,02	$8,38 \cdot 10^{-3}$
	17,50	0,02	11,27	0,02	$2,72 \cdot 10^{-3}$

B. Réaction de solvolysie. Les mêmes dérivés chlorométhylés aromatiques ont été engagés dans une réaction de solvolysie dans un milieu ternaire composé d'eau, d'acide formique et de dioxane.

Etant donné l'ordre de grandeur des vitesses réactionnelles, nous avons été obligés de mettre en œuvre deux solvants caractérisés par des proportions différentes des constituants¹⁾:

solvant I: eau 6,1% — acide formique 54,1% — dioxanne 39,8%;

solvant II: eau 5,8% — acide formique 34,0% — dioxanne 60,2%.

Le solvant I possède un pouvoir ionisant supérieur à celui du solvant II²⁾ et convient pour les halogénures peu réactifs. Par contre, nous avons étudié la solvolysé des dérivés

Tableau III.

Réaction: Solvolysé de Ar—CH₂Cl (solvant I).

Halogénure	t °C	n	a	k ₁
Chlorométhyl-1-naphtalène	60,0	20	0,01348	4,26 · 10 ⁻⁵
	74,5	20	0,01330	2,05 · 10 ⁻⁴
	83,0	20	0,01320	4,79 · 10 ⁻⁴
	90,0	20	0,01312	9,02 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-2-naphtalène	74,5	20	0,01328	2,88 · 10 ⁻⁵
	83,0	20	0,01318	6,75 · 10 ⁻⁵
	90,0	20	0,01309	1,39 · 10 ⁻⁴
	111,0	20	0,01287	8,34 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-1-phénanthrène	60,0	20	0,01228	2,35 · 10 ⁻⁵
	74,5	20	0,01212	1,13 · 10 ⁻⁴
	83,0	20	0,01205	2,55 · 10 ⁻⁴
	90,0	20	0,01195	5,61 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-2-phénanthrène	60,0	20	0,01214	6,44 · 10 ⁻⁶
	74,5	20	0,01198	2,94 · 10 ⁻⁵
	83,0	20	0,01189	6,98 · 10 ⁻⁵
	90,0	20	0,01181	1,39 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-3-phénanthrène	60,0	20	0,01254	2,00 · 10 ⁻⁵
	74,5	20	0,01236	8,96 · 10 ⁻⁵
	83,0	20	0,01227	2,02 · 10 ⁻⁴
	90,0	20	0,01218	3,85 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-4-phénanthrène	40,0	20	0,01298	1,45 · 10 ⁻⁵
	51,0	17	0,01297	5,08 · 10 ⁻⁵
	60,0	20	0,01255	1,54 · 10 ⁻⁴
	74,5	20	0,01238	7,46 · 10 ⁻⁴
Chlorométhyl-9-phénanthrène	60,0	15	0,01253	4,52 · 10 ⁻⁵
	74,5	20	0,01238	2,28 · 10 ⁻⁴
	83,0	20	0,01228	6,20 · 10 ⁻⁴
	90,0	20	0,01220	1,15 · 10 ⁻³
Chlorométhyl-3-pyrène	15,0	20	0,01213	5,29 · 10 ⁻⁴
	15,0	20	0,01210	5,36 · 10 ⁻⁴
	25,0	20	0,01205	9,38 · 10 ⁻⁴

¹⁾ Pourcents en volume.²⁾ L. Wilputte-Steinert & P. J. C. Fierens, Bull. Soc. chim. belges 64, 308 (1955).

chlorométhylés très actifs dans le solvant II. Enfin, pour permettre la comparaison entre tous les composés de la série, les dérivés de réactivité moyenne ont été soumis à l'action des deux milieux.

Les réactions ont été suivies par une méthode conductométrique¹⁾, et les constantes de vitesse, k_1 , exprimées en sec^{-1} , ont été calculées par la formule du premier ordre.

Les concentrations ont été corrigées pour tenir compte de l'expansion thermique du solvant (solvant I: 0,00097; solvant II: 0,00100). Nos résultats cinétiques font l'objet des tableaux III et IV.

Tableau IV.

Réaction: Solvolysé de $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (solvant II).

Halogénure	t $^{\circ}\text{C}$	n	a	k_1
Chlorométhyl-1-naphtalène	60,0	20	0,01244	$3,03 \cdot 10^{-6}$
	60,0	20	0,01245	$3,04 \cdot 10^{-6}$
	74,5	20	0,01228	$1,29 \cdot 10^{-5}$
	90,0	20	0,01216	$5,40 \cdot 10^{-5}$
	90,0	20	0,01209	$5,48 \cdot 10^{-5}$
Chlorométhyl-1-phénanthrène	60,0	20	0,01297	$2,21 \cdot 10^{-6}$
	90,0	20	0,01259	$4,40 \cdot 10^{-5}$
Chlorométhyl-9-phénanthrène	60,0	19	0,01353	$2,98 \cdot 10^{-6}$
	74,5	20	0,01332	$1,33 \cdot 10^{-5}$
	90,0	20	0,01315	$5,47 \cdot 10^{-5}$
	90,0	20	0,01310	$5,73 \cdot 10^{-5}$
Chlorométhyl-9-anthracène	15,0	20	0,01456	$3,77 \cdot 10^{-5}$
	25,1	20	0,01447	$6,99 \cdot 10^{-5}$
	40,0	20	0,01425	$1,55 \cdot 10^{-4}$
	40,0	20	0,01423	$1,56 \cdot 10^{-4}$
	51,0	20	0,01390	$2,79 \cdot 10^{-4}$
Chlorométhyl-3-pyrène	15,0	20	0,01239	$1,27 \cdot 10^{-5}$
	31,0	20	0,01214	$6,17 \cdot 10^{-5}$
	40,0	20	0,01203	$1,52 \cdot 10^{-4}$
	51,0	20	0,01191	$3,98 \cdot 10^{-4}$
Chlorométhyl-10-benzanthrène-1,2	15,0	20	0,01382	$1,66 \cdot 10^{-5}$
	15,0	20	0,01418	$1,70 \cdot 10^{-5}$
	25,1	20	0,01403	$4,51 \cdot 10^{-5}$
	31,0	20	0,01396	$7,64 \cdot 10^{-5}$
	40,0	20	0,01384	$1,68 \cdot 10^{-4}$
	51,0	20	0,01370	$4,03 \cdot 10^{-4}$

Enfin, le tableau V renferme les énergies d'activation (E), les logarithmes des facteurs de fréquence ($\log PZ$) et les écarts-types correspondants (σ) calculés par la méthode des moindres carrés²⁾. Nous y avons mentionné également la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°.

¹⁾ P. J. C. Fierens, A. Halleux & H. Hannaert, Bull. Soc. chim. belges **64**, 191 (1955).

²⁾ S. Huyberechts, A. Halleux & P. Kruys, Bull. Soc. chim. belges **64**, 203 (1955).

Tableau V.
Réaction: Solvolysé de Ar—CH₂Cl.

Solvant	Dérivés chlorométhylés	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	$k_1 (25^\circ)$
I	 1)	22,1	—	8,61	—	$2,46 \cdot 10^{-8}$
		24,58	0,04	11,77	0,03	$5,54 \cdot 10^{-7}$
		24,48	0,05	10,86	0,03	$8,06 \cdot 10^{-8}$
		25,05	0,05	11,82	0,03	$2,81 \cdot 10^{-7}$
		24,45	0,10	10,80	0,06	$7,50 \cdot 10^{-8}$
		23,13	0,07	10,51	0,04	$3,52 \cdot 10^{-7}$
		25,43	0,02	12,88	0,02	$1,69 \cdot 10^{-6}$
		26,52	0,01	13,07	0,02	$4,17 \cdot 10^{-7}$
II		23,15	0,05	9,67	0,03	$4,93 \cdot 10^{-8}$
		23,97	0,02	10,08	0,01	$3,17 \cdot 10^{-8}$
		23,72	0,05	10,04	0,03	$4,41 \cdot 10^{-8}$
		10,24	0,02	3,35	0,01	$1,45 \cdot 10^{-5}$
		17,82	0,05	8,61	0,03	$3,48 \cdot 10^{-5}$
		16,22	0,02	7,55	0,01	$4,51 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ *L. Wilputte-Steinert & P. J. C. Fierens*, résultats non publiés.

II. Discussion des résultats cinétiques.

Dans le tableau VI, nous avons rassemblé le logarithme des constantes de vitesse, à 25°, des réactions d'échange S_N2 et de solvolysé subies par les dérivés chlorométhylés $Ar-CH_2Cl$. Nous y avons également rassemblé les valeurs de divers paramètres théoriques caractérisant les sommets des hydrocarbures $Ar-H$: indices de valence libre F_i (calculés soit par la méthode de mésomérie¹⁾, soit par celle des orbitales moléculaires²⁾), indices d'autopolarisabilité λ_i ³⁾ et énergies de localisation E_L en unités β^2 ⁴⁾ β^6 ⁵⁾ β^7 ⁶⁾.

De l'examen de ces données on peut déduire que pour les réactions étudiées, la réactivité des dérivés chlorométhylés $Ar-CH_2Cl$ est, en général, d'autant plus élevée que, dans l'hydrocarbure alternant $Ar-H$, le sommet correspondant est caractérisé par de grands indices de valence libre (orbitales moléculaires) ou d'autopolarisabilité et une faible énergie de localisation⁸⁾.

Notre étude cinétique permet, en outre, de souligner l'insuffisance, déjà établie, de la méthode de mésomérie dans le calcul des indices de valence libre et de constater (fig. 1), pour l'échange S_N2 , l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de la vitesse spécifique à 25° et l'énergie de localisation E_L .

La correspondance entre la réactivité et les grandeurs théoriques peut être interprétée, en tenant compte du mécanisme des transformations mises en œuvre, sur la base d'idées exprimées par Coulson & Longuett-Higgins³⁾ et A. & B. Pullman¹⁾. Ces auteurs ont, respectivement, relié le pouvoir de conjugaison d'un reste aromatique hydrocarboné alternant $Ar-$, soit à l'indice d'autopolarisabilité λ_i , soit à l'indice de valence libre F_i du sommet i correspondant dans l'hydrocarbure $Ar-H$.

Pour les réactions de solvolysé comme pour l'échange S_N2 des dérivés $Ar-CH_2Cl$, le pouvoir de conjugaison du reste $Ar-$ se manifeste davantage au niveau de l'état transitoire qu'à l'état initial. Il en résulte que, pour ces transformations, la différence entre l'énergie de résonance du complexe transitoire et celle de la molécule $Ar-CH_2Cl$ est d'autant plus élevée que l'indice d'autopolarisabilité ou de valence

¹⁾ A. & B. Pullman, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris 1952.

²⁾ F. H. Burkitt, C. A. Coulson & H. C. Longuett-Higgins, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 553 (1951).

³⁾ C. A. Coulson & H. C. Longuett-Higgins, *Proc. Roy. Soc. [A]* **192**, 16 (1947).

⁴⁾ H. C. Longuett-Higgins & C. A. Coulson, *J. chem. Soc.* **1949**, 971.

⁵⁾ R. Daudel, C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan & O. Chalvet, *Bull. Soc. chim. France* **17**, 66 (1950).

⁶⁾ F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **68**, 915 (1949).

⁷⁾ E. C. Kooyman & E. Farenhorst, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 58 (1953).

⁸⁾ Rappelons que ces grandeurs théoriques sont liées entre elles⁵⁾: l'énergie de localisation est d'autant plus grande que les indices de valence libre ou d'autopolarisabilité sont petits.

Tableau VI.

Réaction I: Échange S_N2 : $ArCH_2Cl + KI$.Réaction II: Solvolysé de $ArCH_2Cl$ (solvant I).Réaction III: Solvolysé de $ArCH_2Cl$ (solvant II).

N°	Ar	log k_{25° des réactions			Hydrocarbure correspondant $Ar-H$			
		I	II	III	F_1 més.	F_1 O.M.	λ_1	E_L
1		-3,19	-7,61	—	0,073	0,081	0,398	2,54
2		-2,91	-7,13	—	0,163	0,086	0,403	2,50
3		-2,86	-7,09	—	0,075	0,086	0,405	2,48
4		-2,85	-6,45	—	0,172	0,089	0,407	2,41
5		-2,51	-5,77	—	0,184	0,122	0,429	2,39
6		-2,58	-6,38	-7,36	0,200	0,133	0,442	2,30
7		-2,64	-6,26	-7,31	0,096	0,134	0,443	2,30
8		-2,58	-6,55	-7,50	0,197	0,134	0,439	2,30
9		-2,08	-3,02	-4,46	—	0,151	(0,470)	2,19
10		-1,56	—	-4,35	0,250	0,196	(0,515)	2,04
11		-1,42	—	-2,16	0,255	0,202	0,526	2,01

libre correspondants sont grands. Ceci entraîne évidemment une relation identique entre la réactivité et ces indices théoriques.

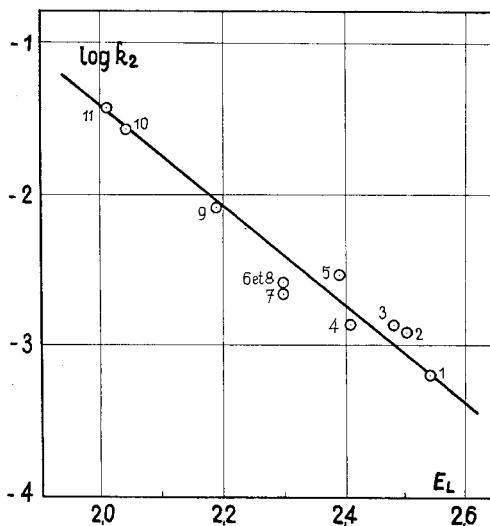


Fig. 1.

Réaction $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KI}$ (acétone anhydre). Relation entre le logarithme de la constante de vitesse à 25° et l'énergie de localisation (E_L) en unités β .

Notre intention n'est pas d'insister sur le succès de l'interprétation du lien «structure-réactivité» par les données des diagrammes moléculaires, et dont on conçoit aisément l'extrapolation facile à d'autres types de réaction. Nous préférons mettre l'accent sur des difficultés mises en relief par une analyse plus profonde.

Le tableau VI renferme deux exceptions à la règle générale: les solvolyses (réactions II et III) du chlorométhyl-4-phénanthrène et du chlorométhyl-3-pyrène sont nettement trop rapides si l'on se réfère aux données des diagrammes moléculaires.

D'autre part, les tableaux II et V montrent que, pour une réaction déterminée, le facteur de fréquence varie dans des proportions notables, et, par conséquent, l'une des approximations implicites de base (constance de l'entropie d'activation) de notre interprétation se trouve compromise.

Dès lors, compte tenu de l'excellent accord général, une conclusion s'impose: l'interprétation axée sur l'effet de conjugaison est valable dans de nombreux cas, mais les exceptions trahissent l'existence d'effets secondaires, qui, occasionnellement, peuvent devenir prépondérants.

Parmi ces perturbations, nous en avons relevé trois: l'effet stérique, l'effet de solvatation et la variation du mécanisme réactionnel en fonction de la structure.

*Herbstein & Schmidt*¹⁾ ont montré que le benzophénanthrène-3,4 est gauche du fait de l'interaction des cycles extrêmes. Il en résulte une modification de la structure électronique et l'on peut inférer que le pouvoir de conjugaison associé à certains sommets doit être différent de celui qui est calculable sur la base d'un modèle plan.

Cet effet stérique indirect pourrait expliquer le comportement du chlorométhyl-4-phénanthrène, aussi bien au cours de l'échange S_N2 que dans les réactions de solvolysé.

Par effet stérique direct, la chaîne latérale compromettrait la planéité du noyau phénanthrénique. La déformation de celui-ci se traduirait par une augmentation du pouvoir de conjugaison de la position 4 (ceci est une hypothèse destinée à rendre compte des résultats expérimentaux), qui, à son tour, induirait l'accroissement de la vitesse de solvolysé dont le mécanisme paraît voisin du type S_N1^2 .

Dans la réaction d'échange S_N2 , la réactivité du chlorométhyl-4-phénanthrène est à peu près conforme aux exigences théoriques pour une molécule plane exempte d'effets stériques (voir fig. 1). Ce fait pourrait s'expliquer par la manifestation supplémentaire d'un effet stérique direct, caractéristique des processus S_N2 , antagoniste de l'effet stérique indirect qui vient d'être décrit. Ces deux facteurs se retrouveraient dans la réaction du dinitro-2,4-chlorobenzène sur l'amino-4-phénanthrène étudiée par *Sixma*³⁾, mais cette fois, ils s'additionnent, ce qui expliquerait la faible vitesse de substitution. Ajoutons cependant que, dans ce cas particulier, l'effet direct est important.

Un autre aspect de l'effet stérique qui pourrait intervenir dans les réactions que nous avons étudiées est lié à l'influence des positions péri vicinales. Il semble cependant que l'effet soit petit par rapport à l'effet de conjugaison. Cette conclusion est en accord, par ailleurs, avec la relation linéaire schématisée par la fig. 1. Nous examinerons ce point dans le second mémoire de cette série⁴⁾.

Signalons enfin que les effets de solvatation et de variation du mécanisme réactionnel seront discutés et étayés par des résultats expérimentaux aux cours de publications ultérieures.

III. Partie expérimentale.

A. Dérivés chlorométhylés.

Chlorure de benzyle. Du chlorure de benzyle «pour analyse», séché sur chlorure de calcium, a été rectifié. Eb. 73,9°/17 mm; $n_D^{20} = 1,5415$.

Chlorométhyl-1-naphtalène. Obtenu par chlorméthylation directe du naphtalène⁵⁾. F. 33° (éther de pétrole 40—60°).

¹⁾ *F. H. Herbstein & G. M. J. Schmidt*, *J. chem. Soc.* **1954**, 3302.

²⁾ Notons qu'un effet stérique accélérateur classique n'est pas exclu.

³⁾ *F. L. J. Sixma*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **74**, 168 (1955).

⁴⁾ *M. Adam-Briers, P. J. C. Fierens & R. H. Martin*, *Helv.* **38**, 2021 (1955).

⁵⁾ *F. O. Cockerill*, *U.S. Patent* 2.541.408 (1951).

Chlorométhyl-2-naphtalène. Le méthyl-2-naphtalène, traité à 225°¹⁾ par le brome, donne le bromométhyl-2-naphtalène (F. 56°). Celui-ci est soumis à l'action de l'acétate de potassium anhydre dans l'acide acétique²⁾. L'acétate obtenu est hydrolysé par la potasse alcoolique. On obtient l'hydroxyméthyl-2-naphtalène (F. 80°) qui est transformé en chlorométhyl-2-naphtalène (F. 48°; éther de pétrole 40—60°) par action du chlorure de thionyle dans le benzène³⁾.

Chlorométhyl-1-, -2-, -3-, -4- et -9-phénanthrènes. La préparation a été décrite séparément⁴⁾.

Chlorométhyl-9-anthracène (corps qui n'a pas encore été décrit). La formylation de l'anthracène⁵⁾ fournit l'anthraldéhyde-9 (F. 105°). L'hydroxyméthyl-9-anthracène a été préparé par *Kleider & Kornfeld*⁶⁾ avec un rendement de 6 à 8% par hydrogénéation de l'anthraldéhyde en présence de nickel de *Raney*. Nous avons réduit l'anthraldéhyde par l'hydrure de lithium-aluminium avec un rendement notablement plus élevé:

On introduit 9 g d'anthraldéhyde-9 dans un ballon de 1 l contenant 400 ml d'éther anhydre. A la suspension obtenue, on ajoute 3,5 g de LiAlH₄ pulvérisé. On maintient un léger reflux pendant 6 h. On refroidit et on ajoute 400 ml d'eau glacée saturée en sel de *Seignette*. On recueille la phase éthérée contenant l'hydroxyméthyl-9-anthracène. Par recristallisation dans l'éther de pétrole 40—60° on l'obtient sous forme de petites aiguilles blanches (F. 153°). Rendement en produit pur 68%.

C₁₅H₁₂O (208) Calculé C 86,5 H 5,81% Trouvé C 86,1 H 5,71%

On dissout 2 g d'hydroxyméthyl-9-anthracène dans 40 ml de benzène anhydre. On ajoute 2 g de PCl₅ et on maintient la température 2 h. à 70°. On lave le mélange réactionnel avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de potassium à 5%. La solution benzénique séchée sur CaCl₂ est évaporée et le produit est recristallisé dans du benzène rigoureusement anhydre. Le chlorométhyl-9-anthracène se présente sous forme d'aiguilles jaunes (F. 135°). Rendement en produit pur 55%.

C₁₅H₁₁Cl (226,5) Calculé Cl 15,65% Trouvé Cl 15,94%

Chlorométhyl-3-pyrène. La formylation du pyrène selon la méthode de *Vollmann & Becher*⁷⁾ conduit au formyl-3-pyrène (F. 126°). Celui-ci a été réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en hydroxyméthyl-3-pyrène (F. 124°) avec un rendement de 70%. Cet alcool, dissous dans du benzène anhydre, est transformé en chlorométhyl-3-pyrène (F. 126°; benzène) par action de HCl gazeux sec.

Chlorométhyl-10-benzanthracène-1,2. Le benzanthracène-1,2 (F. 160°), synthétisé suivant le mode opératoire décrit par *Badger & Cook*⁸⁾, a été chlorométhylé⁹⁾ en chlorométhyl-10-benzanthracène-1,2 (F. 186,5°; toluène).

B. Solvants et réactifs.

L'acétone anhydre, le dioxane et l'acide formique ont été traités de la manière déjà décrite⁹⁾.

L'iodure de potassium «pro analysi» a été séché à 110°, sous vide, dans un appareil du type *Abderhalden*.

C. Mesures cinétiques.

Les mesures cinétiques ont été effectuées à l'aide d'une méthode conductométrique suivant une technique opératoire déjà publiée⁹⁾.

¹⁾ *C. Lombardi*, Gazz. chim. Ital. **62**, 539 (1940).

²⁾ *G. Lock & E. Walter*, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 1158 (1942).

³⁾ *N. Campbell & W. Anderson*, J. chem. Soc. **1940**, 819.

⁴⁾ *P. J. C. Fierens, R. H. Martin & J. Van Rysselberge*, Helv. **38**, 2005 (1955).

⁵⁾ *Organic Syntheses* **20**, 11 (1940).

⁶⁾ *E. C. Kleider & E. C. Kornfeld*, J. org. Chemistry **13**, 455 (1948).

⁷⁾ *M. Vollmann & A. Becher*, Liebigs Ann. Chem. **106**, 531 (1937).

⁸⁾ *I. G. M. Badger & J. W. Cook*, J. chem. Soc. **1939**, 808.

⁹⁾ *P. J. C. Fierens, A. Halleux & H. Hannaert*, Bull. Soc. chim. belges **64**, 191 (1955).

Nous remercions (*P. J. C. F.*) le *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique* (*F.N.R.S.*), et (*H. H.*) l'*Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture* (*I.R.S.I.A.*) pour leur appui moral et matériel.

Nous remercions également le *Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire* qui nous a fait bénéficier d'un subside.

Les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés ont été effectués par les soins du *Laboratoire de Calcul Numérique* de l'Université de Bruxelles, à qui nous exprimons notre reconnaissance.

RÉSUMÉ.

L'étude cinétique d'une réaction d'échange S_N2 (iodure de potassium dans l'acétone anhydre) et d'une réaction de solvolysé (milieu ternaire: eau – acide formique – dioxane) subies par les dérivés chlorométhylés $Ar-CH_2Cl$ suivants: chlorure de benzyle, chlorométhyl-1- et -2-naphthalènes, chlorométhyl-1-, -2-, -3-, -4- et -9-phénanthrènes, chlorométhyl-9-anthracène, chlorométhyl-3-pyrène, chlorométhyl-10-benzanthracène-1,2 a été réalisée.

Les réactivités relatives peuvent être interprétées, principalement, par un effet de conjugaison qui est mis en rapport avec les données théoriques des diagrammes moléculaires des hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés alternants $Ar-H$.

Le comportement du chlorométhyl-4-phénanthrène est expliqué par un effet stérique.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique.

239. Études cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques.

II. Hydrolyse basique d'esters carboxyliques¹⁾

par M^{me} M. Adam-Briers, P. J. C. Fierens²⁾ et R. H. Martin.

(13 X 55)

Poursuivant notre analyse³⁾ des possibilités d'utilisation des données théoriques des diagrammes moléculaires en vue de l'interprétation du lien «structure-réactivité», nous avons réalisé l'étude cinétique de l'hydrolyse basique de six esters d'acides polycycliques aromatiques condensés.

¹⁾ Ce travail a été présenté au XIV^e Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Zurich, juillet 1955.

²⁾ Associé au *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique*.

³⁾ P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge & R. H. Martin, *Helv.* **38**, 2009 (1955).