

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 – dioxanne) subies par les dérivés chlorométhylés $Ar-CH_2Cl$ suivants: chlorure de benzyle, chlorométhyl-1- et -2-naphtalènes, 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).

I. *Résultats expérimentaux.*

Nous avons déterminé les paramètres d'*Arrhenius* de l'hydrolyse, par la soude, des naphthoate-1, naphthoate-2, phénanthroate-2, -3 et -9 et anthroate-9 d'éthyle, en solution dans un mélange d'eau (15%) et d'éthanol (85%)¹⁾.

Les mesures cinétiques ont été effectuées suivant la méthode décrite par *Evans, Gordon & Watson*²⁾. Les constantes cinétiques k_2 , exprimées en $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$, ont été calculées par la formule simplifiée du second ordre et nous avons corrigé les concentrations pour tenir compte de l'expansion thermique du solvant (coefficient: 0,00112).

Dans le tableau I sont mentionnés la température (t) en degrés centigrades, le nombre de mesures (n), la concentration initiale en ester et en soude caustique (a), exprimée en $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$, et la vitesse spécifique observée k_2 .

Tableau I.
Réaction: $\text{Ar}-\text{COOEt} + \text{NaOH}$ (éthanol 85%).

Ester	t °C	n	a	k_2
Naphthoate-1 d'éthyle	25,6	9	0,04118	$3,60 \cdot 10^{-4}$
	30,0	9	0,04129	$5,43 \cdot 10^{-4}$
	40,0	9	0,04152	$1,33 \cdot 10^{-3}$
	60,0	5	0,04263	$6,81 \cdot 10^{-3}$
Naphthoate-2 d'éthyle	15,0	8	0,04429	$3,76 \cdot 10^{-4}$
	25,0	11	0,04144	$1,11 \cdot 10^{-3}$
	30,0	11	0,04336	$1,64 \cdot 10^{-3}$
	40,0	11	0,04411	$4,10 \cdot 10^{-3}$
Phénanthroate-2 d'éthyle	15,8	9	0,02502	$3,82 \cdot 10^{-4}$
	25,0	9	0,02500	$1,05 \cdot 10^{-3}$
	35,0	12	0,02510	$2,80 \cdot 10^{-3}$
	45,4	8	0,02294	$6,82 \cdot 10^{-3}$
Phénanthroate-3 d'éthyle	18,3	9	0,02331	$5,52 \cdot 10^{-4}$
	24,4	8	0,02531	$9,89 \cdot 10^{-4}$
	37,7	9	0,02531	$3,69 \cdot 10^{-3}$
	46,3	9	0,02305	$8,16 \cdot 10^{-3}$
Phénanthroate-9 d'éthyle	20,0	11	0,04529	$3,50 \cdot 10^{-4}$
	25,0	10	0,04530	$5,71 \cdot 10^{-4}$
	44,5	8	0,04489	$3,10 \cdot 10^{-3}$
	49,5	7	0,04160	$4,57 \cdot 10^{-3}$
	55,0	8	0,04589	$6,73 \cdot 10^{-3}$
Anthroate-9 d'éthyle	70,3	7	0,02197	$8,45 \cdot 10^{-4}$
	79,2	7	0,02289	$1,90 \cdot 10^{-3}$
	90,3	8	0,02316	$4,71 \cdot 10^{-3}$
	99,0	8	0,02356	$8,86 \cdot 10^{-3}$

*Evans, Gordon & Watson*²⁾ ont réalisé l'étude cinétique de l'hydrolyse du benzoate d'éthyle dans le même solvant. Afin de nous assurer que nos conditions de travail étaient identiques aux leurs, nous avons mesuré la constante de vitesse de cette réaction à 25°.

¹⁾ Pourcents en poids.

²⁾ *D. P. Evans, J. Gordon & H. B. Watson, J. chem. Soc. 1937, 1430.*

Nous avons trouvé la valeur $6,60 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$, en bon accord avec celle de ces auteurs ($6,21 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$).

Par suite de la faible solubilité de certains esters mis en œuvre, nous avons utilisé deux domaines de concentration: 0,050 et 0,025 $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$. Nous avons vérifié que la variation de la force ionique du milieu n'a pratiquement pas d'influence sur la constante de vitesse (tableau II).

Tableau II.




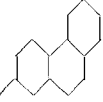
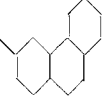
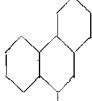
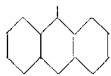
Constantes de vitesse de l'hydrolyse du naphthoate-2 d'éthyle par la soude caustique dans l'éthanol à 85%, à 40°.

Concentration	$k \times 10^3$								Moyenne
$a = 0,04411$	4,11	4,04	4,09	4,12	4,07	4,15	4,15	4,12	4,10
$a = 0,02500$	3,93	4,26	4,02	4,08	3,96	4,06	4,19	4,06	4,07

Dans le tableau III, nous avons rassemblé les énergies d'activation (E), exprimées en kilocalories par mole, le logarithme des facteurs de fréquence (log PZ) et les écarts types correspondants (σ) calculés par la méthode des moindres carrés¹⁾. Nous y avons joint la valeur la plus probable de la constante de vitesse à 25°.

Tableau III.

Réaction: $\text{Ar}-\text{COOEt} + \text{NaOH}$ (éthanol 85%).

Ester	E	$\sigma(E)$	log PZ	$\sigma(\log PZ)$	k_2 (25°)
	17,7	—	9,8	—	$6,60 \cdot 10^{-4}$
	16,88	0,07	8,91	0,05	$3,39 \cdot 10^{-4}$
	16,0	0,2	8,8	0,10	$1,05 \cdot 10^{-4}$
	17,6	0,2	9,9	0,10	$1,00 \cdot 10^{-3}$
	18,0	0,1	10,23	0,07	$1,07 \cdot 10^{-3}$
	16,0	0,1	8,50	0,09	$5,64 \cdot 10^{-4}$
	20,7	0,2	10,1	0,10	$8,73 \cdot 10^{-6}$


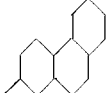

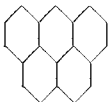
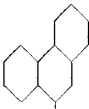


II. Discussion des résultats cinétiques.

Le cas du benzoate d'éthyle mis à part, le tableau IV montre qu'à 25°, la constante de vitesse de l'hydrolyse alcaline de l'ester

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

Ar—COOEt est d'autant plus faible que, dans l'hydrocarbure Ar—H, le sommet i correspondant présente de grands indices de valence libre F_i et d'autopolarisabilité λ_i et une petite énergie de localisation E_L ¹⁾.

Tableau IV.

Ar	k_2 (25°)	Hydrocarbure correspondant Ar—H		
		F_i (O.M.)	λ_i	E_L
	$6,60 \cdot 10^{-4}$	0,081	0,398	2,54
	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,086	0,403	2,50
	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,086	0,405	2,48
	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,089	0,407	2,41
	$5,64 \cdot 10^{-4}$	0,133	0,442	2,30
	$3,39 \cdot 10^{-4}$	0,134	0,443	2,30
	$8,73 \cdot 10^{-6}$	0,202	0,526	2,01

Cette relation est l'inverse de celle qui a été mise en évidence pour les réactions d'échange S_N2 (KI dans l'acétone anhydre) et de solvolysé (eau — acide formique — dioxanne) que subissent les dérivés chlorométhylés Ar—CH₂Cl¹⁾.

Néanmoins, l'interprétation des résultats concernant les esters est analogue à celle qui a été présentée pour les dérivés chlorométhylés. Elle est basée sur la manifestation plus ou moins prononcée d'un effet de conjugaison.

Le mécanisme de l'hydrolyse basique des esters éthyliques est bien connu. S'il n'atteint pas nécessairement la limite S_N2 lim.²⁾, il

¹⁾ P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge & R. H. Martin, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

²⁾ L. Wilputte-Steinert, P. C. J. Fierens & H. Hannaert, *Bull. Soc. chim. belges* **64**, 628 (1955).

est cependant caractérisé par la nette prédominance des facteurs liés à la formation de la nouvelle liaison sur ceux relatifs à la rupture de l'ancienne. Dans ces conditions, au cours de l'hydrolyse des esters $\text{Ar}-\text{COOEt}$, le pouvoir de conjugaison du reste $\text{Ar}-$ se manifeste plus à l'état initial qu'à l'état transitoire. Or, on sait¹⁾²⁾³⁾ que le pouvoir de conjugaison du reste $\text{Ar}-$ est d'autant plus grand que, dans l'hydrocarbure $\text{Ar}-\text{H}$, les indices de valence libre et d'autopolarisabilité du sommet considéré sont élevés.

Le pouvoir de conjugaison affectant surtout l'état initial, on peut en conclure que, pour l'hydrolyse basique, la réactivité des esters $\text{Ar}-\text{COOEt}$ est d'autant plus petite que les indices théoriques correspondants sont grands. C'est ce que confirme l'expérience.

Il faut néanmoins constater que le comportement du benzoate d'éthyle n'est pas conforme à cette interprétation. En effet, sa réactivité est inférieure de moitié à celle du naphthoate-2 d'éthyle alors qu'on devrait s'attendre à un ordre inverse⁴⁾. Ceci nous incite à penser que, comme dans le cas des dérivés chlorométhylés¹⁾, l'effet de conjugaison ne suffit pas toujours à expliquer, à lui seul, l'ordre des réactivités relatives. D'autre part, la variation de l'entropie d'activation d'un ester à l'autre est également l'indice de l'existence de facteurs secondaires dont l'influence peut être plus ou moins marquée.

Faute d'informations expérimentales plus étendues, il nous paraît difficile de discuter ces effets perturbateurs dans le cas des esters.

Toutefois, la comparaison de nos résultats avec ceux acquis lors de l'étude cinétique de la réaction d'échange $\text{S}_{\text{N}}2$ des dérivés chlorométhylés¹⁾ permet d'apprécier l'importance relative d'un éventuel effet stérique inhibiteur dû aux positions péri vicinales. On peut constater que dans les hydrocarbures polycycliques aromatiques condensés $\text{Ar}-\text{H}$, la valeur des indices de valence libre ou d'autopolarisabilité croît lorsqu'augmente le nombre de sommets péri vicinaux. Dans ces conditions, pour l'hydrolyse basique des esters $\text{Ar}-\text{COOEt}$, l'effet de conjugaison et l'effet stérique des sommets péri exercent des influences parallèles sur la vitesse réactionnelle. Il n'en est pas de même pour l'échange $\text{S}_{\text{N}}2$ des dérivés $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$ où ces deux effets ont une incidence opposée. Puisque dans les deux cas l'ordre des réactivités correspond, dans les grandes lignes, à celui déterminé par l'effet de conjugaison, on peut penser que celui-ci l'emporte sur l'éventuel effet stérique dû aux positions péri.

¹⁾ P. J. C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge & R. H. Martin, *Helv.* **38**, 2009 (1955).

²⁾ C. A. Coulson & H. C. Longuett-Higgins, *Proc. roy. Soc. [A]* **195**, 188 (1948).

³⁾ A. & B. Pullman, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris 1952, p. 174.

⁴⁾ Signalons cependant que C. C. Price & R. H. Mitchell (*J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3652 (1952)) n'ont observé pratiquement aucune différence de réactivité entre le benzoate d'éthyle et le naphthoate-2 lors de leur hydrolyse alcaline dans un mélange eau-dioxanne.

Avant de formuler une conclusion définitive à ce sujet, il nous paraît néanmoins souhaitable d'attendre les résultats d'études complémentaires qui sont actuellement en cours.

Partie expérimentale.

Benzoate, naphthoates-1 et -2 d'éthyle. Préparés suivant *Vogel*¹⁾. Benzoate d'éthyle: Eb. 103,6°/760 mm; $n_D^{20} = 1,5050$. Naphthoate-1 d'éthyle: Eb. 142,5°/3 mm; $n_D^{20} = 1,5940$; $d_{20}^{20} = 1,1230$. Naphthoate-2 d'éthyle: F. 34°.

Phénanthroates-2 et -3 d'éthyle. Synthétisés suivant *Mossettig & Van Kamp*²⁾. Phénanthroate-2 d'éthyle: F. 73—73,5°. Phénanthroate-3 d'éthyle: F. 56—57°.

Phénanthroate-9 d'éthyle. La bromation du phénanthrène³⁾ fournit le bromo-9-phénanthrène. Celui-ci est transformé en cyano-9-phénanthrène⁴⁾ dont l'hydrolyse conduit à l'acide phénanthrène-carboxylique-9⁵⁾. L'estérification a été réalisée suivant la méthode de *Pschorr*⁶⁾. L'ester a été recristallisé dans l'éther de pétrole (30—40°). F. 52°.

Anthroate-9 d'éthyle. Les méthodes décrites dans la littérature⁷⁾⁸⁾ sont peu commodées. Nous avons procédé de la manière suivante:

On chauffe 3 h. à reflux un mélange de 1 g d'acide anthroïque-9⁹⁾, 3 ml de SOCl_2 et 20 ml de benzène anhydre. Le benzène et le chlorure de thionyle en excès sont ensuite éliminés par distillation. On chauffe le chlorure d'acide obtenu 2 h. à reflux avec de l'éthanol absolu. On recristallise l'ester dans l'éther de pétrole. Rendement 50%. Anthroate d'éthyle: F. 102°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (250,3) Calculé C 81,58 H 5,64% Trouvé C 81,64 H 5,84%

Nous remercions (*P. J. C. F.*) le *Fonds National Belge de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.)* et (*M. A.-B.*) l'*Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.)* pour leur aide morale et financière.

Nous remercions également le *Centre National Belge de Chimie-Physique moléculaire* pour l'octroi 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.

Les paramètres d'*Arrhenius* de l'hydrolyse par la soude caustique, dans l'éthanol à 85 %, des esters suivants: benzoate d'éthyle, naphthoates-1 et -2 d'éthyle, phénanthroates-9, -2 et -3 d'éthyle et anthroate-9 d'éthyle ont été déterminés.

Les réactivités relatives des esters $\text{Ar}-\text{COOEt}$ sont interprétées, qualitativement, à l'aide d'un effet de conjugaison lié aux indices de valence libre et d'autopolarisabilité et à l'énergie de localisation caractérisant les hydrocarbures $\text{Ar}-\text{H}$.

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

¹⁾ *A. I. Vogel*, *Practical Organic Chemistry*, p. 744.

²⁾ *E. Mossettig & J. van Kamp*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3704 (1930).

³⁾ *Org. Synth.* **28**, 19 (1948).

⁴⁾ *E. Mossettig & J. van Kamp*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3334 (1932).

⁵⁾ *M. A. Goldberg, E. P. Ordas & G. Garsch*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 260 (1947).

⁶⁾ *R. Pschorr & J. Schöter*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2726 (1902).

⁷⁾ *G. Behla*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 703 (1887).

⁸⁾ *W. Schenk & E. Bergmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 146 (1928).

⁹⁾ Préparé à partir d'anthracène et de chlorure d'oxalyle suivant *H. G. Latham, J. R. Evette, L. May & E. Mossettig*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1079 (1948).