

## Kurze Mitteilungen

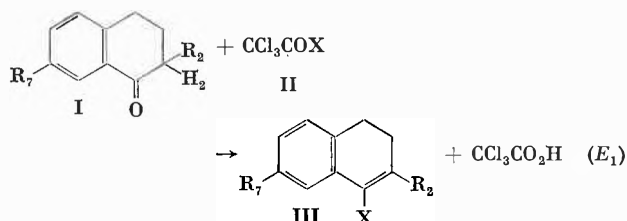
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

### Réaction entre les $\alpha$ -tétralones et les halogénures de trichloracétyle\*

#### Summary

The reaction between  $\alpha$ -tetralones and trichloroacetyl chloride and bromide yielding 1-chloro- and 1-bromo-3,4-dihydronaphthalenic compounds is described whereas the mechanism of the transformation is discussed.

Nous avons observé<sup>1,2</sup> la réaction  $E_1$  entre les  $\alpha$ -tétralones I et les halogénures de trichloracétyle II menant aux 1-halogéno-3,4-dihydronaphtaléniques III.



Trois types de rapports molaires ont été utilisés et donnent des résultats très satisfaisants dans les conditions thermiques appropriées.

\* Reçu le 26 novembre 1970.

<sup>1</sup> A. WINS, *Mémoire de Fin d'Etudes* (R. R. SMOLDERS, J. HANUISE), Institut des Industries de Fermentation – Institut Meurice Chimie, Mai 1967.

<sup>2</sup> C. BROUYÈRE, *ibidem*, Mai 1968.

- A. La tétralone et l'halogénure d'acide sont combinés mole à mole.
- B. L'halogénure d'acide est pris en excès molaire de 10% par rapport à la cétone.
- C. On utilise 8.4 à 9 fois la quantité théorique d'halogénure d'acide.

Quatre tétralones examinées réagissent avec le chlorure de trichloracétyle, selon  $E_1$ , de la façon suivante:  $\alpha$ -tétralone (A, 1 h à 140°, 75%; C, 5 h à 100°, 85%); 7-méthyltétralone (A, 45 min à 130°, 65%; B, 2 h à 150°, 67%); 7-bromotétralone (B, 2 h à 185°, 81% B, 2 h 30 min à 165°, 70%) et 2-méthyltétralone (B, 3 h à 165°, 65%). Un cinquième corps prospecté, la 7-bromo-2-méthyltétralone, s'est converti directement en 7-bromo-1-chloro-2-méthylnaphtalène (40%) dans des conditions opératoires assez rudes (B, 24 h à 185°) alors que son taux de transformation était nul pour une période plus courte de contact avec le réactif halogénant (B, 2 h à 185°).

L'attribution de structure aux composés III découle du comportement tant spectroscopique que chimique d'un échantillon chromatographiquement pur de composition

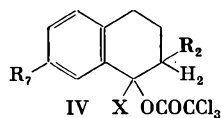
centésimale vérifiée. En particulier, on s'est adressé à la résonance magnétique nucléaire, à la mesure de l'indice d'insaturation et à l'aromatisation au chloranil (40 h à 190° dans le diéthylène glycol), l'halogénure naphthalénique étant authentifié par comparaison directe avec un échantillon de référence (spectres infrarouges et épreuve de mélange positive entre picrates). En RMN, pour se convaincre de l'obtention de III, il suffit de s'en remettre au comptage de quatre hydrogènes aliphatiques (signaux étalés entre  $\delta$  2 et 3) et à la manifestation du substituant vinylique  $R_2$  (pour  $R_2 = H$ : triplet,  $J = 4.5$  cps, entre  $\delta$  6 et 6.2).

L'aboutissement au bromure de 3,4-dihydronaphtyle (III,  $X = Br$ ,  $R_2 = H$ ) par combinaison de l' $\alpha$ -tétralone et du bromure de trichloracétyle (C, 5 h à 100°, 99%) indique que le halogène introduit est bien celui fixé sur le carbonyle du réactif et que l'apport de matière du radical trichlorométhyle est nul.

Une première proposition<sup>1</sup> quant au cheminement réactionnel consistait à envisager l'estérification de l'énol, l'élimination subséquente d'acide trichloracétique et l'addition de l'hydracide halogéné, libéré antérieurement *in situ*, sur le 3,4-dihydronaphtyne hypothétique.

En supposant l'unicité de mécanisme des opérations décrites, le fait d'une réaction positive entre l'halogénure d'acyle et la 2-méthyltétralone (I,  $R_2 = CH_3$ ) permet de rejeter la suggestion précédente.

Il ne semble d'ailleurs pas que le trichloracétate d'énol soit un intermédiaire plausible. En effet, s'il est bien vrai que le 1-trichloracétoxy-3,4-dihydronaphtalène (préparé indépendamment selon la référence<sup>3</sup>) puisse conduire, par pyrolyse (3 h à 165°), au chlorure vinylique III ( $R_2 = R_7 = H$ ), le rendement est nettement plus faible qu'en nos opérations et, d'autre part, l'ester d'énol considéré, pur ou dissous dans le chlorure de trichloracétyle, n'est quasiment pas modifié par un chauffage de 5 h à 100°, conditions typiques ou la transformation  $E_1$  a lieu à raison de 85% par rapport à l' $\alpha$ -tétralone. Notre hypothèse mécanistique actuelle consiste à envisager la formation initiale de 1-halogéno-1-trichloracétoxy-1,2,3,4-tétrahydronaphtalénique IV qu'une éli-



<sup>3</sup> J. LIBMAN, M. SPRECHER et Y. MAZUR, *Tetrahedron* 25 (1969) 1679.

mination d'acide trichloracétique convertit en halogénure vinylique final III.

En ce qui concerne la généralité de la réaction entre un halogénure d'acyle ou d'aroyle et les cétones (cf. réf.<sup>4</sup>), les exemples tangibles connus de conversion du carbonyle énolisable en halogénure vinylique ont trait aux stéroïdes<sup>5 à 9</sup> et se limitent, hormis la cholestanone<sup>5</sup>, aux systèmes conjugués  $\Delta^4$ -3-cétoniques, les agents halogénants étant les chlorures d'acétyle<sup>5,6</sup>, de benzoyle<sup>5,7</sup>, d'oxalyle<sup>8,9</sup>, d' $\alpha$ -chloropropionyle<sup>7</sup> et le bromure d' $\alpha$ -bromopropionyle<sup>7</sup>. En nos mains, le chlorure de trichloracétyle a transformé la  $\Delta^4$ -cholesténone en 3-chloro- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiène au même titre que le chlorure de benzoyle<sup>5</sup>.

En série céto-aromatique, seul le pentachlorure de phosphore est réputé<sup>4,10</sup> réaliser une transformation du type  $E_1$ . L'intérêt particulier de  $CCl_3COCl$  s'avère, en tout cas, évident lorsque l'on compare les rendements en 1-chloro-3,4-dihydronaphtalène aux dépens de l' $\alpha$ -tétralone: 5% à l'intervention du chlorure d'acétyle (A, 1 h à 140°) contre 75% par le biais du chlorure de trichloracétyle dans les mêmes conditions.

*Remerciements.* Les auteurs désirent remercier vivement Messieurs J.M. PIERARD et A. BLONDEEL, Directeur et Sous-Directeur de l'IIF-IMC (CERIA), des encouragements nombreux qu'ils ont reçus avant l'aboutissement du présent travail.

HÉLÈNE GEESSELS, JEAN HANUISE  
et ROBERT RENÉ SMOLDERS\*

avec la collaboration partielle de

CHRISTIANE BROUYÈRE, BERNARD LEMAIRE  
et ANNIE WINS

Institut des Industries de Fermentation,  
Institut Meurice Chimie,  
Service de Chimie Organique Générale et Analytique,  
14 A, rue Simonis, 1050 Bruxelles

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

<sup>4</sup> W. THEILHEIMER, *Synthetic Methods of Organic Chemistry*, Verlag Karger, Basel/New York 1946-70.

<sup>5</sup> L. RUZICKA et W. H. FISHER, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 806.

<sup>6</sup> S. KUWADA, M. MIYASAKI et S. YOSHIKI, *J. Pharm. Soc. Japan* 57 (1937) 874; selon *Chem. Abstr.* 32 (1938) 1275.

<sup>7</sup> F. GALINOVSKY, E. KERSCHBAUM et H. JANISCH, *Mh. Chem.* 84 (1953) 193.

<sup>8</sup> R. DEGHENGI et R. GAUDRY, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 818.

<sup>9</sup> G. W. MOERSCH et W. A. NEUKLIS, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 1627.

<sup>10</sup> M. MOUSSERON et R. JACQUIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 648.

## Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d'oxygène\*

### Summary

The oxidation of diluted amalgams in the presence of traces of oxygen dissolved in water was studied with the purpose to find a method for the quantitative determination of traces of oxygen in gasses. Lead amalgam seems to be the most suitable amalgam for this analysis. Its oxidation was followed by measuring its potential as a function of time. Optimum conditions for the preparation of lead amalgam are given and an appropriate apparatus is described.

Nous avons étudié l'oxydation d'amalgames dilués, spécialement celui de plomb en présence de traces d'oxygène dissous, en vue d'une application au dosage de cet élément dans les gaz tels que l'azote, l'hydrogène etc...

L'évolution de cette oxydation peut être suivie en mesurant le potentiel de l'amalgame au cours du temps, puisque ce potentiel dépend lui-même de la concentration du métal dans le mercure.

Le potentiel d'un amalgame vrai a été étudié par G. JANGG et H. KIRCHMAYR<sup>1</sup> (figure 1). On remarque que pour une concentration supérieure à la saturation, le potentiel est constant. Pour des concentrations inférieures, le potentiel est donné par l'équation:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L \cdot a_{MA}^+}{a_{MA}}$$

$a_L$  = activité de l'ion métallique en solution,

$a_{MA}$  = activité du métal dans l'amalgame,

$a_{MA}^+$  = activité du métal dans l'amalgame à saturation.

En-dessous d'une concentration limite, voisine de  $10^{-5}$  M, le potentiel varie très brusquement pour atteindre le potentiel donné par le couple du mercure.

### Condition expérimentales

Nous avons étudié l'oxydation de quelques  $\mu$ l d'amalgame de plomb de concentration variant entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  M. L'amalgame est placé dans un microdoseur Metrohm utilisé pour l'obtention d'électrodes à goutte de mercure pendue (HMDE). Cette électrode est plongée dans une solution tampon acide acétique - acétate de sodium 0,1 M ( $pH = 4,7$ ) dans laquelle barbotte de l'azote purifié. Ce gaz contient des traces d'oxygène en concentration inconnue, mais de l'ordre de 100 ppm (V/V) au maximum.

L'enregistrement du potentiel en fonction du temps à courant nul ( $< 10^{-12}$  A) permet d'obtenir la courbe représentée sur la figure 2. Le saut brusque de potentiel se produit au moment où la concentration du plomb dans

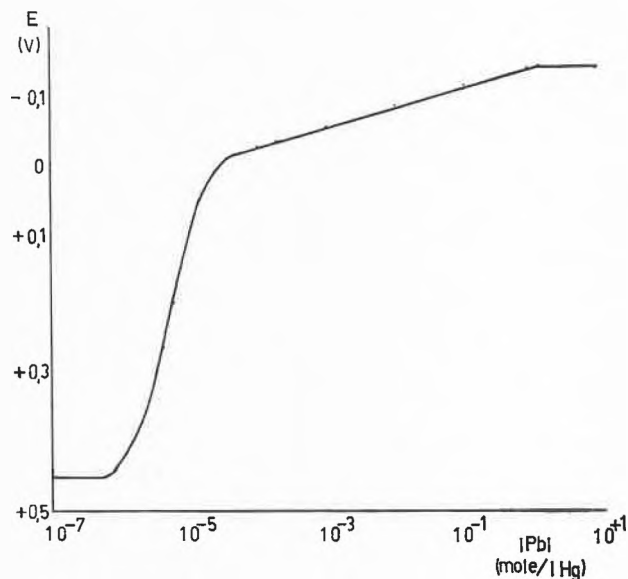


Figure 1. Potentiel de l'amalgame de Pb en fonction de la concentration (1)

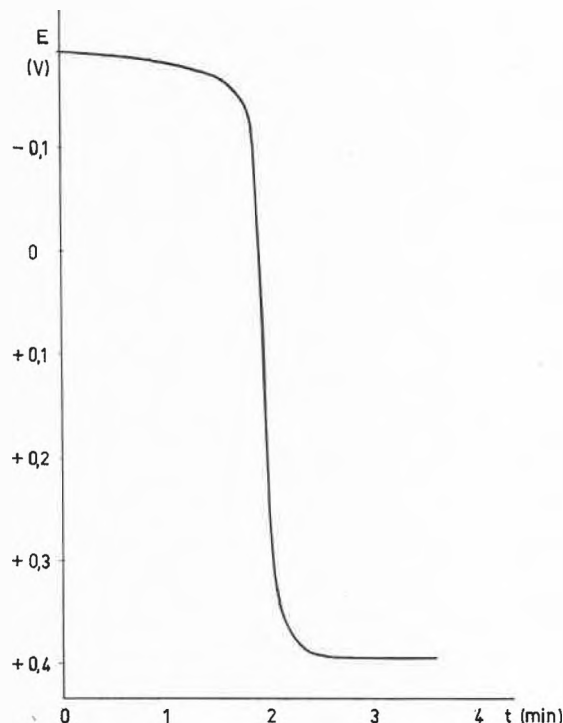


Figure 2. Potentiel d'une goutte d'amalgame de Pb en fonction du temps d'oxydation

l'amalgame atteint la valeur de  $10^{-5}$  M environ. Le temps qui s'écoule jusqu'au saut dépend d'une façon très marquée de la teneur en oxygène de la solution.

\* Présenté ci la Société Chimique de Genève, le 18 décembre 1970.

<sup>1</sup> G. JANGG et H. KIRCHMAYR, Z. Chem. 3 (2), (1963) 47-56.

### Choix et préparation de l'amalgame

Pour effectuer le choix du métal utilisé pour former l'amalgame, nous nous sommes basés sur les considérations suivantes :

- le métal doit se dissoudre dans le mercure en formant une solution vraie de manière que la concentration de l'amalgame puisse être connue de manière rigoureuse ;

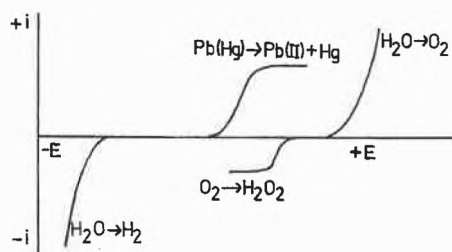
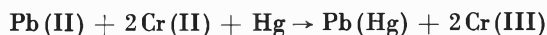


Figure 3. Position relative des courbes intensité-potential des couples Pb(II)/Pb(Hg),  $O_2/H_2O_2$  et du solvant

- le potentiel  $E_{1/2}^{Me}$  (figure 3) doit être inférieur à  $E_{1/2}^{O_2}$  dans les conditions utilisées, et suffisamment éloigné du potentiel  $E^{Hg}$  pour que le saut de potentiel marquant la fin du dosage soit facilement détectable ;
- par contre le potentiel  $E_{1/2}^{Me}$  doit être aussi peu négatif que possible d'une part pour éviter que les impuretés oxydantes de la solution puissent réagir avec Me, concurremment à l'oxygène et, d'autre part, en raison du fait que toute impureté de l'amalgame dont le  $E_{1/2}$  se situe entre  $E_{1/2}^{Me}$  et  $E_{1/2}^{O_2}$  est susceptible de s'oxyder en faisant apparaître sur la courbe  $E = f(t)$  un saut supplémentaire qui diminue la précision du dosage.

Pour toutes ces raisons, l'amalgame de Pb nous a paru être celui qui se prête le mieux à l'étude que nous envisageons.

L'électrolyse des solutions de Pb(II) ne nous ayant pas permis d'obtenir des amalgames de Pb avec un rendement quantitatif, nous avons préparé cet amalgame par réduction d'une solution de Pb(II) en présence de mercure au moyen d'une solution de Cr(II) :



Nous avons agité dans une ampoule à extraction pendant quelques minutes (sous atmosphère d'azote) :

- 1 ml d'une solution de Cr(II) saturée,
- 2 ml de mercure,
- 4 ml d'eau,
- 100  $\mu$ l d'une solution de Pb(II) 0,01 M.

### Appareillage et réactifs

La cellule que nous avons utilisée pour enregistrer les courbes  $E = f(t)$  est représentée sur la figure 4.

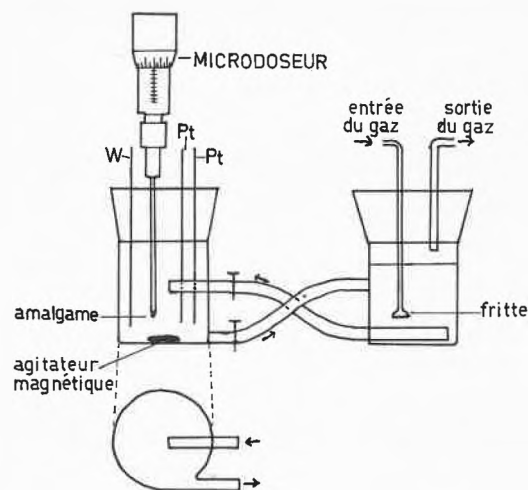


Figure 4. Appareillage

Nous avons utilisé comme électrode de référence un fil de tungstène. En effet, les électrodes de référence classiques (par exemple au calomel) ne conviennent pas, car l'oxygène dissous dans le pont de l'électrode diffuse à travers le diaphragme et fausse les mesures. Nous avons constaté qu'un fil de tungstène possède un potentiel tout à fait stable, pour autant que le pH ne varie pas, ce qui est le cas dans nos expériences. Ce potentiel se situe à environ +240 mV par rapport à l'électrode à hydrogène. Une connaissance exacte de cette valeur ne nous est pas indispensable puisque la méthode est basée sur la variation du potentiel.

Pour étalonner l'appareillage, nous produisons par électrolyse à courant constant, au moyen de deux fils de platine, des quantités connues d'oxygène.

Une agitation magnétique permet d'une part de faire circuler la solution d'une cellule à l'autre et d'autre part d'agiter la solution dans la cellule de mesure afin d'obtenir une vitesse d'oxydation suffisamment rapide.

Comme appareils nous utilisons :

- potentiographe Metrohm E 336,
- Electroscan 30 Beckman,
- pH-mètre Metrohm,
- nous utilisons des produits Merck p. a.

### Discussion

Nous étudions actuellement la cinétique de cette oxydation ; des essais préliminaires nous laissent penser que c'est la diffusion qui détermine la cinétique.

Nous n'avons pas encore déterminé les conditions optimum pour un dosage de l'oxygène, mais nous pensons que l'on pourrait ainsi doser jusqu'à environ 1 ppm (V/V) d'oxygène dans les gaz. En modifiant légèrement l'appareillage, il devrait être également possible de doser l'oxygène dans des liquides.

M. PELLETIER, J. BUFFLE et D. MONNIER

Département de Chimie minérale et de chimie analytique, Université de Genève