

MECANISME DE CETONISATION DU PHENYLACETYLENE ACIDO-CATALYSEE

PAR H_2SO_4 , HSO_3CH_3 et $BF_3 (CH_3COOH)_2$.

MISE EN EVIDENCE DE L'INTERMEDIAIRE ACETOXYSTYRENE

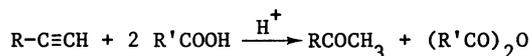
Jean-Pierre MONTHEARD, Marcel CAMPS et Ahmed BENZAID

Laboratoire de Chimie Organique. U.E.R. Sciences

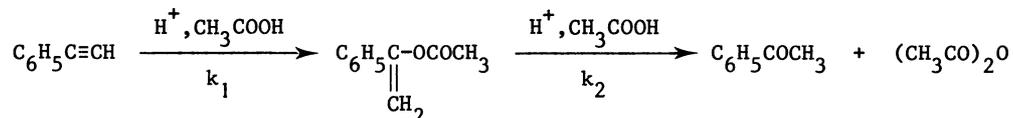
23, rue Paul Michelon - 42023 Saint-Etienne Cédex (France)

Acetic acid reacts with phenylacetylene in acid catalysis to give an intermediate product : α -acetoxystyrene, which reacts fastly to give acetophenone. A kinetical study is shown.

Contrairement à une idée assez répandue, la réaction d'addition des acides carboxyliques sur les alcynes en catalyse protonique ne fournit pas des esters insaturés (sauf exception (1) (2)), mais des cétones (3) (4)



Les mécanismes de ces réactions n'ayant pas été étudiés, nous avons consacré un article à ce sujet (5). Nous utilisons du phénylacétylène et de l'acide acétique comme réactifs, l'acide perchlorique ayant été choisi pour catalyser la réaction. Nous voulions examiner l'hypothèse suivant laquelle la cétone (dans ce cas l'acétophénone) s'obtient à partir de la formation transitoire du produit de monoaddition, l'ester d'énol (dans ce cas, l' α -acétoxystyrène) :



Contre toute attente, l'acide perchlorique, dans ces conditions, se décompose en fournissant du chlore qui est à l'origine de nombreux produits chlorés caractérisés (6), mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de l'ester d'énol intermédiaire, l' α -acétoxystyrène. Toutefois, cette absence pouvait s'expliquer par l'attaque de l' α -acétoxystyrène par le chlore, ce qui ne permettait pas de conclure.

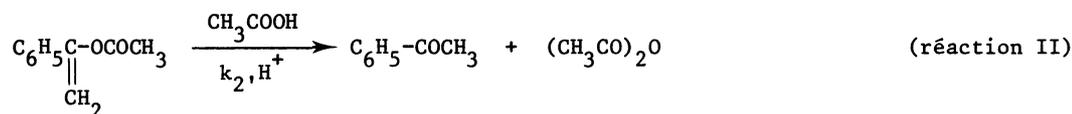
Dans le travail qui suit, nous avons repris l'étude cinétique de la cétonisation du phénylacétylène dans l'acide acétique réactif et solvant. Les catalyseurs AH seront H_2SO_4 , HSO_3CH_3 et $BF_3(CH_3COOH)_2$.

Pour que le mécanisme soit vérifié, il ne suffit pas de caractériser l' α -acétoxystyrène, EE, il faut, aussi, que sa concentration obéisse à la relation mathématique s'il s'agit d'équations d'ordre 1 successives :

$$[EE] = [PA]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (1)$$

où $[PA]_0$ est la concentration initiale en phénylacétylène, t est le temps.

Pour accéder aux constantes k_1 et k_2 , nous avons étudié cinétiquement à 32,5°C, d'abord la réaction de disparition du phénylacétylène (réaction I), puis celle de l' α -acétoxystyrène (réaction II) (préparé selon (7)).



Les produits de la réaction I sont l'acétophénone, l'anhydride acétique et de très faibles quantités d' α -acétoxystyrène (8), dont les concentrations maximales sont voisines de 10^{-3} mole/litre (cf. fig. 1).

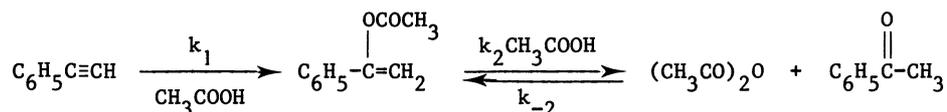
Les produits de la réaction II sont uniquement l'acétophénone et l'anhydride acétique.

Les principaux résultats de l'étude cinétique (9) sont les suivants :

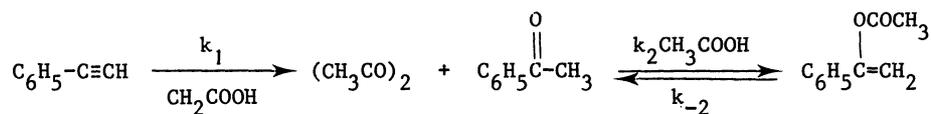
- Les concentrations en acide catalyseur demeurent constantes.
- Les ordres des réactions I et II sont 1 respectivement par rapport à PA et EE.
- $\log k_1$ et $\log k_2$ sont fonction linéaire de H_o (fonction d'acidité de Hammett).
- Les mesures isotopiques cinétiques de solvant (effectuées avec CH_3COOD et SO_4D_2) montrent que les transferts de proton constituent les étapes lentes des réactions.
- La réaction II est, en fait, réversible, mais la constante de la réaction inverse k_{-2} est faible : $k_{-2} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ litre mole $^{-1}$ s $^{-1}$, à 32,5°C.

Il y a donc deux origines possibles à l' α -acétoxystyrène :

1er processus :

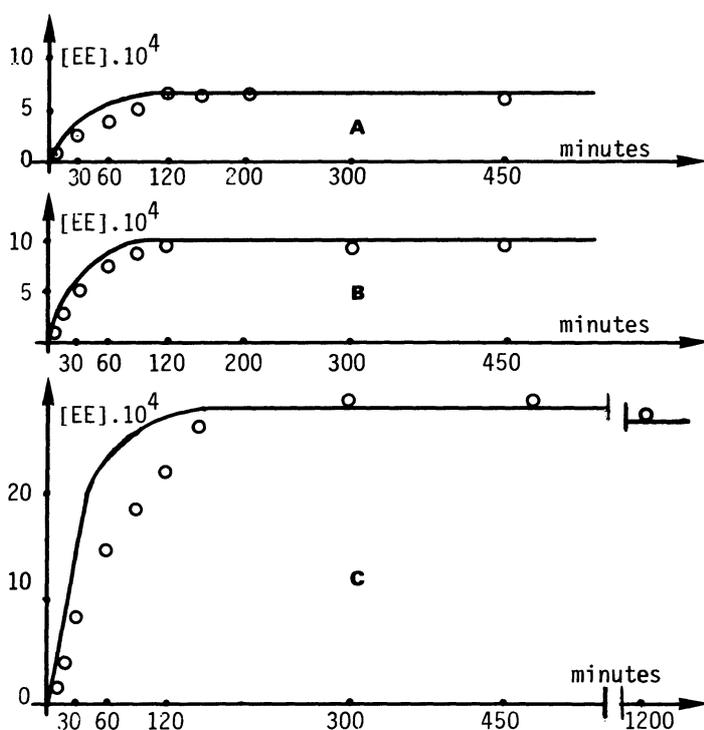


2eme processus (10) :



mais, suivant le 2ème processus, les calculs conduisent à des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-8} mole/litre, alors que, s'appuyant sur le 1er processus, le traitement mathématique approprié (11) permet d'obtenir des valeurs théoriques proches des valeurs expérimentales (cf. fig. 1). On note, toutefois, un écart assez notable entre 0 et 120 minutes. Il est dû à un processus parasite de copolymérisation cationique de l' α -acétoxystyrène (EE) avec le phénylacétylène (copolymère isolé, travail en cours).

FIGURE 1



Evolution de la concentration en ester d'énol [EE], au cours du temps
 o : concentrations mesurées (Mole/litre)
 - : concentrations calculées par l'équation (1) (Mole/litre)

• Courbe A : acide catalyseur :

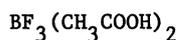
$$HSO_3CH_3 \quad k_1 = 3,20 \cdot 10^{-7} s^{-1},$$

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^{-8} s^{-1}$$

• Courbe B : acide catalyseur : H_2SO_4

$$k_1 = 7,90 \cdot 10^{-7} s^{-1}, \quad k_2 = 1,01 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

• Courbe C : acide catalyseur :

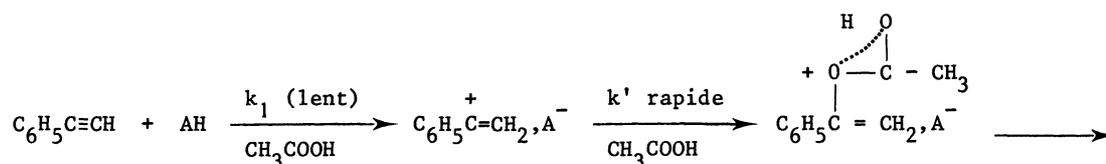


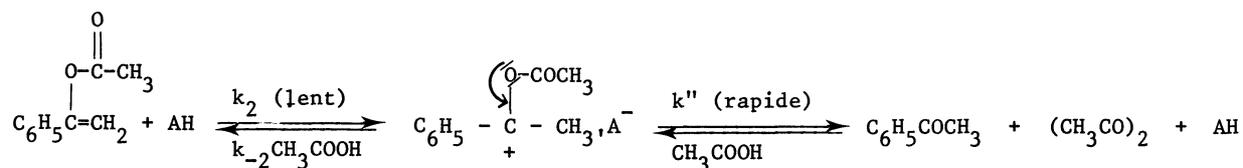
$$k_1 = 1,2 \cdot 10^{-6} s^{-1}, \quad k_2 = 5,3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

Dans les trois cas,

$$a = [PA]_0 = 1,3 \text{ mole/litre}$$

En conclusion, nous proposons, pour la réaction de cétonisation, le mécanisme suivant qui se fonde sur la formation transitoire d' α -acétoxystyrène :





C'est, à notre connaissance, la première fois qu'il est possible de caractériser un ester d'énol lors de l'addition d'acide acétique sur les alcynes en catalyse acide protonique. Les dosages du phénylacétylène (PA) comme celui de l' α -acétoxystyrène (EE) ont été effectués par CPG, avec étalon interne pour PA, sans étalon interne pour EE (réaction éventuelle de EE avec des impuretés mal définies de l'étalon). Dans ce dernier cas, on utilise un diagramme d'étalonnage.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. G. EVANS, E. D. OWEN et D. PHILIPPS, J. Chem. Soc., 1964, 5021.
2. D. E. PETERSON et J. E. DUDDEY, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4990.
3. A. BEHAL et A. DEGREZ, C. R. Acad. Sci., 1892, 114, 1074.
4. J. DADOT et N. DOYEN, Bull. Soc. Chim. Roy. Liège, 1955, 24, 2.
5. J. P. MONTHEARD, M. CAMPS, M. O. AIT-YAHIA et R. GUILLY, Tetrahedron (sous presse).
6. J. P. MONTHEARD, M. CAMPS et M. O. AIT-YAHIA, Tetrahedron Letters, 1979, 16, 1373.
7. D. D. NOYCE et R. M. POLLACK, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 119.
8. L' α -acétoxystyrène a été caractérisé par le couplage CPG - spectre de masse.
9. Résultats à paraître.
10. Les esters d'énol peuvent être préparés par action d'anhydride d'acide sur les cétones (cf. par exemple P. Z. BEDOUKIAN, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1430).
11. Ce traitement mathématique consiste à intégrer, par la méthode d'Euler-Cauchy, l'équation différentielle issue du premier processus :

$$\frac{d[\text{EE}]}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t} + k_{-2} \left[a \left(1 - e^{-k_1 t} \right) - [\text{EE}] \right]^2 - k_2 [\text{EE}]$$

On constate, alors, que les valeurs ainsi obtenues sont pratiquement indiscernables de celles que l'on obtient au moyen de l'équation 1, ce qui implique que l'on puisse, sans répercussion appréciable sur les résultats, poser $k_{-2} = 0$ dans l'équation ci-dessus. On retrouve, alors, l'expression qui a pour solution intégrée l'équation 1.

(reçu le 16 Janvier, 1981)