

MECANISME DE LA C-ACYLATION - CINETIQUE DE LA BENZOYLATION

R. CORRIU, M. DORE et R. THOMASSIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Poitiers, FRANCE

(Received in France 1 February 1968; accepted for publication 11 March 1968)

Les nombreuses études cinétiques de la réaction d'acylation des composés aromatiques (1 à 8) n'ont pas permis d'obtenir des résultats homogènes. Cette réaction apparaît d'ordre un par rapport à l'aromatique et d'ordre un par rapport au complexe  $\text{RCOX-AlCl}_3$ . Cependant, la constante cinétique ainsi définie, varie en fonction de la concentration initiale en chlorure d'aluminium. Ce fait a été observé par différents auteurs pour diverses réactions d'acylation (4) (7) et en particulier pour la benzylation du benzène et du toluène catalysée par  $\text{AlCl}_3$  dans différents solvants (5) (2)  $\left[ \text{C}_6\text{H}_6 \text{ (5)} ; 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 ; \text{CH}_2\text{Cl}_2 ; o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 ; \text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl (2)} \right]$ . Les auteurs cités justifient ces variations par une augmentation de la polarité du milieu due à la présence du complexe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl-AlCl}_3$ . Seuls deux groupes d'auteurs ont signalé des constantes de vitesse indépendantes des concentrations initiales en réactif : BROWN et JENSEN (1) d'une part dans l'étude de la benzylation du benzène catalysée par  $\text{AlCl}_3$  dans  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , SMEETS et VERHULST (8) d'autre part en solvant aromatique. Ces derniers auteurs dosent le  $\text{HCl}$  formé en l'entraînant par un courant d'azote sec.

Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude cinétique de la benzylation effectuée par  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  dans le dichloroéthane et catalysée par  $\text{AlCl}_3$ . Nous avons dosé la cétone par polarographie (9) et nous avons calculé la constante expérimentale d'ordre 2 définie à partir de l'équation de vitesse :  $v = k_{\text{Ex}2} (\text{ArH}) (\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}:\text{AlCl}_3)$ .  $k_{\text{Ex}2}$  diminue en fonction du temps. Nous constatons que la constante initiale  $k_{\text{Ex}2}^0$  est

Les valeurs  $k_2$  et  $k_3$  sont identiques à celles obtenues à partir de  $k_{Ex2}^0$ .

Au cours d'un travail précédent (9) portant sur la benzoylation en solvant dichloroéthane, nous avons observé des constantes de vitesse d'ordre 2 indépendantes des concentrations initiales en réactif en utilisant la méthode de SMEETS et VERHULST. Nous avons repris ces réactions et nous avons constaté que, malgré toutes les précautions, la diminution du volume réactionnel en fonction du temps était loin d'être négligeable ( $\frac{\Delta V}{V} \approx 10\%$ ). En tenant compte de cette variation de volume, nous avons constaté une diminution de la constante au cours du temps. Nous avons alors repris certaines réactions en saturant le milieu réactionnel par du HCl gazeux et nous n'avons observé aucune différence par rapport aux réactions faites avec ou sans dégazage.

Tableau II

t°C	$C_6H_5CH_3$	$OC_6H_4(CH_3)_2$	$AlCl_3-C_6H_5COCl$	$k_{Ex2}^0 \cdot 10^3$	$k_{Ex2}^0 \cdot 10^3$	$k_{Ex2}^0 \cdot 10^3$
	Ml <sup>-1</sup>	Ml <sup>-1</sup>	Ml <sup>-1</sup>	sans dégazage	avec dégazage	avec HCl
2,5	0,309		0,309	0,20	0,18	0,20
2,5	0,290		0,588	0,31	0,28	0,31
0		0,308	0,308	3,1	3,0	3,1
0		0,294	0,588	4,3	4,2	4,5

Les résultats du tableau II montrent donc que HCl n'a aucune action sur la vitesse de la réaction de benzoylation. Il est à noter que nous nous sommes toujours placés dans des conditions telles que  $(AlCl_3) \ll (C_6H_5COCl)$  de façon à éliminer l'effet de polarité du milieu dû à  $AlCl_3$  (3-7). Nous avons fait varier les concentrations initiales en  $AlCl_3$  et en ArH dans tout le domaine exploitable cinétiquement (0,1 à 0,8 mole.l<sup>-1</sup>).

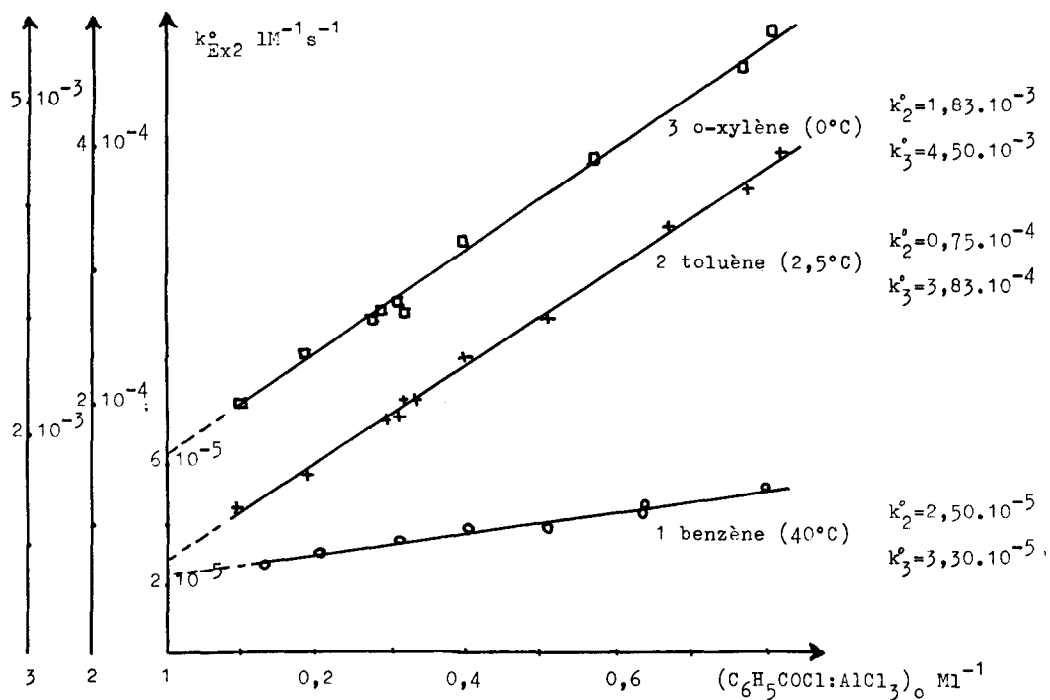
Les 2 termes de l'équation de vitesse ne peuvent être expliqués par l'influence du complexe  $(C_6H_5COCl:AlCl_3)$  sur la polarité du milieu comme le proposaient les auteurs précédents. Par contre, ils semblent montrer que la réaction s'effectue par

indépendante de la concentration en aromatique (Cf tableau I) mais qu'elle varie linéairement avec la concentration initiale en complexe benzoylant ( $C_6H_5COCl:AlCl_3$ ) (Cf Fig. 1)

Tableau I

t°C	$AlCl_3$ Ml <sup>-1</sup>	$C_6H_5COCl$ Ml <sup>-1</sup>	o-xylène Ml <sup>-1</sup>	toluène Ml <sup>-1</sup>	$k_{Ex2}^0$ lM <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
0	0,318	0,318	0,095		$3,10 \cdot 10^{-3}$
0	0,287	0,287	0,862		$3,00 \cdot 10^{-3}$
2,5	0,318	0,318		0,095	$0,20 \cdot 10^{-3}$
2,5	0,292	0,292		0,877	$0,18 \cdot 10^{-3}$

Figure 1

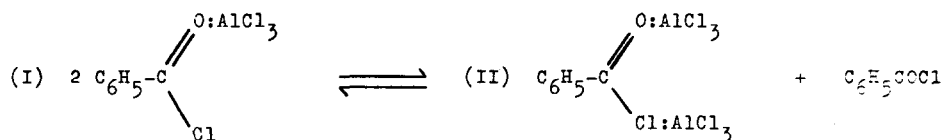


L'équation de vitesse fait donc intervenir 2 composantes et se présente sous forme :

$v = k_{Ex2} (ArH) (C_6H_5COCl:AlCl_3)$  avec  $k_{Ex2} = k_2 + k_3 (C_6H_5COCl:AlCl_3)$ . Avec les calculs correspondant à l'ordre 3 [ 2 par rapport à  $(C_6H_5COCl:AlCl_3)$  et 1 par rapport à  $(ArH)$  ],

la constante  $k_{Ex3}^0$  prise à l'origine est de la forme :  $k_{Ex3}^0 = k_3 + \frac{k_2}{(AlCl_3:C_6H_5COCl)}$

l'intermédiaire de 2 complexes benzoylants en équilibre :



Chacun de ces composés d'addition réagit sur l'aromatique pour donner la cétone, (I) étant responsable de la composante d'ordre 2 et (II) de celle d'ordre 3. Cette interprétation présente l'avantage d'expliquer les cinétiques d'ordre global 2 que l'on observe aux faibles concentrations : la forme (I) se trouve alors prépondérante. Par contre, aux fortes concentrations en complexe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl-AlCl}_3$ , c'est la composante d'ordre 3 qui domine. Notre interprétation permet également de rendre compte des résultats obtenus par BROWN et JENSEN en solvant  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ . Le grand excès de ce réactif déplace l'équilibre vers la seule forme (I) ce qui explique l'ordre 2 observé.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.C. BROWN et F.R. JENSEN, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 2291
- 2 - H.C. BROWN et F.R. JENSEN, J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 3303
- 3 - B.D. STEELE, J. Chem. Soc. 1903, 83, 1470
- 4 - L.F. MARTIN, F. PIZZOLATE et L.S. McWATERS, J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 2584
- 5 - S.C.J. OLIVIER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1918, 37, 205
- 6 - M. ULICH et G. HEYNE, Z. Phys. Chem. 1957, 22, 718 et 724
- 7 - M. ULICH et P.V. FRAGSTEIN, Ber. 1939, 72, 620
- 8 - F. SMEETS et J. VERHULST, Bull. Soc. Chim. Belges, 1954, 63, 439-456
- 9 - R. CORRIU et C. COSTE, Bull. Soc. Chim. 1967, 2562