

PRODUITS D'ALKYLATION DU CHLOROBENZÈNE PAR LE CYCLOPROPANE *

M. Khosrovi, I. Partchamazad et M. Fakhraï

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Téhéran, IRAN

(Received in France 15 April 1975; received in UK for publication 19 June 1975)

En présence de chlorure d'aluminium anhydre ou d'acide sulfurique (98%), l'alkylation catalytique du chlorobenzène à l'aide du cyclopropane conduit à des o,m,p chloro - n - propylbenzènes (désignés par o_n , m_n , p_n) et des o,m,p chlorocumènes (désignés par o_i , m_i , p_i). Dans chaque cas, en fonction de la température et de la quantité relative du catalyseur au chlorobenzène les proportions relatives de ces isomères sont déterminées. Les résultats obtenus sont resumés dans le tableau I qui groupe les expériences caractéristiques.

L'alkylation par le cyclopropane a fait l'objet de certains travaux(1,2, 8). Elle n'a guère été étudiée que pour le benzène et le toluène(6,8,10). Cependant il y a eu quelques travaux sur le mécanisme de cette réaction en vue de mettre en évidence la protonation du cyclopropane en présence d'acide sulfurique concentré(3,4,5,10). Tout récemment nous avons montré la possibilité d'orientation de l'alkylation du benzène vers la production du n-propylbenzène seul" > 99%" (9).

Avec le chlorure d'Aluminium: On constate qu' à basse température (essais No 2 et 3) l'augmentation de la quantité de catalyseur peu d'influence sur les proportions relatives des produits o_n , m_n et p_n qui, à eux seuls, constituent 35% d'environ du total des produits monochlorés. Aux températures relativement élevées(essais No 4 et 6) le rendement global en isomères o_i , m_i , p_i est toujours satisfaisant ($\sim 80\%$) et la proportion de m_i dans le mélange devenant prépondérante (53%). Enfin à une température relativement constante, la variation de la quantité du catalyseur, au moins entre

* Financé par le centre de la recherche sci. de l'université de Téhéran.

1 à 10 gr; ne joue pas un rôle considérable sur les répartitions des différents isomères monochlorés.

Avec l'acid sulfurique: Dans l'expérience No 7 nous n'avons trouvé que les produits chlorés de n-propylbenzène qui contient 46% de o_n . A basse température, l'augmentation de la quantité de l'acid sulfurique, de 2 cm³ à 10 cm³, entraîne une diminution de n-propylbenzène vers 63% du total des produits monochlorés. Mais à des températures relativement élevées (essais No 10) les proportions des isomères chlorés du cumène et surtout celle du o_i deviennent prépondérantes.

Enfin il convient de noter:

- a) que la formation du o_i en présence de chlorure d'Aluminium sera favorisé aux températures relativement basses, tandis-que avec de l'acide sulfurique cet effet se voit surtout à des températures entre 75- 80 °C.
- b) que la proportion relative de m_i augmente en fonction de la température, cependant cela est plus remarquable en présence de chlorure d'aluminium.

PARTIE EXPERIMENTALE: Nous faisons barboter lentement du cyclopropane (U.S.P for ANESTHESIA, Edison Company, U.S.A) pendant 25 minutes dans un mélange du chlorobenzène et d'une quantité voulue de catalyseur, placé dans un réacteur convenable muni d'un système d'agitation magnétique. Le réacteur est placé dans un bain-marie à température presque constante. Il est à noter que les température citées sur le tableau des resultats sont celles des mélanges réactionnels.

La séparation de o_n , m_i , p_i , et m_n , p_n laissant à désirer en CPV, nous avons essayé plusieurs sortes de colonnes de chromatographie (au point de vue de la phase stationnaire et de la longueur). Nous ne sommes arrivés à les bien séparer que sur une colonne de 12 mètres de long rempli de Chromosorb W. Régular imprégné de 15% "Silicone (Fluoro) QF-1".

Pour permettre l'identification et le dosage des produits obtenus; il

nous a fallu disposer d'échantillons purs de o_n , m_n , p_n , et o_i , m_i , p_i ; Les trois premiers isomères sont préparés en suivant le mode opératoire indiqué dans une thèse présentée par l'un de nous (7).

Tableau I

	Catalyseur en gr ou cm^3		Température: °C	o_n	m_n	p_n	o_i	m_i	p_i	$\frac{(o,m,p)_n}{(o,m,p)_i}$
1	$AlCl_3$	0.5	2-4	-	-	-	-	-	-	-
2	"	1-2	"	18	8	11	39	6	18	37/63
3	"	10	"	16	7	10	35	9	23	33/67
4	"	0.5-2	75-80	8.5	8	5	8	52.5	18	21.5/78/5
5	"	10	"	7	12.5	4	8	50.5	18	23.5/76.5
6	"	1-2	Reflux	9	7	4	9	53	18	20/80
7	H_2SO_4	2	2-4	46.5	22.5	31	-	-	-	100/-
8	"	5	"	44.5	20	31.5	4	-	-	96/4
9	"	10	"	31.5	12.5	19.5	24	-	12.5	63.5/36.5
10	"	2-10	75-80	1.5	trace	trace	58.5	8	32	1.5/98.5
11	"	2-10	Reflux	4	1	3	50	9	33	8/92

Dans toutes les expériences le volume de chlorobenzène a été toujours 100 cm^3

Nous avons tenté de synthétiser les isomères o_i , m_i par l'action du sulfate diisopropylique sur les dérivés magnésiens de deux bromochlorobenzènes correspondants. Mais l'analyse des mélanges réactionnels révèle toujours l'existence de trois isomères o_i , m_i , p_i à la fois. Cependant, dans chaque cas, la proportion de l'isomère qui correspond normalement à l'isomère choisi a été toujours élevée.

Pour plus de sûreté, les isomères o_i et p_i ont pu être isolé du mélange réactionnel obtenu par l'action du cyclopropane sur le chlorobenzène par chromatographie préparative en phase vapeur.

Les déplacements chimiques, exprimés en ppm, des différents protons aliphatiques de ces produits chlorés sont donnés ci-dessous:

	a	b	c
o $Cl-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ _{a b c}	2.69	1.65	0.95
m $Cl-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ _{a b c}	2.5	1.6	0.9
p $Cl-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ _{a b c}	2.54	1.62	0.9
o $Cl-C_6H_4-CH(CH_3)_2$ _{a b}	3.4	1.27	-
p $Cl-C_6H_4-CH(CH_3)_2$ _{a b}	2.86	1.26	-

Bibliographie

- (1) Ipatieff, Corson and Pines, J. Amer. Chem. Soc., 58, 919, (1936).
- (2) V.N. Ipatieff, H. Pines and B.B. Corson, J. Amer. Chem. Soc., 60, 577, (1938).
- (3) E.S. Corner and P.N. Pease, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2067, (1945).
- (4) H. Pines, W.D. Huntsman and V.N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2315, (1953)
- (5) R.L. Baird and A.A. Ahoderin, J. Amer. Chem. Soc., 86, 252, (1964)
- (6) N.C. Deno, D. Lavietes, and J. Nockus, J. Amer. Chem. Soc., 9, 6457, (1968).
- (7) I. Partchamazad, Thèse, Marseille, (1968).
- (8) B.V. Stolyarov, G.A. Siderov. B.V. Ioffe, Chem. Abst., 73, 25020_b, (1970).
- (9) I. Parchamazad, M. Khosrovi, and N. Sadeghi, Abst. of Papers. XXIII IUPAC, o-c-7, 114, Boston, (1971).
- (10) Siderov, Ioffe and B.V. Stolyarov, Chem. Abst, 77, 139111_v, (1972).