

ETUDES COMPARATIVES DES FORMATIONS DES O,M,P CHLOROPROPYLBENZENES

M. Khosrovi, I. Partchamazad et M. Fakhraï

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

(Received in France 9 September 1975; received in UK for publication 30 September 1975)

Vu l'attention que nous consacrons à l'étude de l'alkylation par le cyclopropane et en tenant compte des résultats obtenus dans le cas de l'alkylation du chlorobenzène (6), il nous a paru utile de comparer ces derniers avec les répartitions des o,m,p chloropropylbenzènes dans la chloration catalytique des aromatiques correspondants. Cette comparaison pourrait nous fournir des indications globales sur la réactivité chimique de l'espèce alcoylante donnée par le cyclopropane.

Ce travail \* a donc trait aux produits résultant d'une part, de l'alkylation du chlorobenzène à l'aide du cyclopropane et du propène et d'autre part, d'une chloration de noyaux aromatiques de n-propylbenzène et de cumène, dont les monochlorures sont désignés par  $o_n$ ,  $m_n$ ,  $p_n$  et  $o_1$ ,  $m_1$ ,  $p_1$ , respectivement. Les résultats obtenus sont resumés dans les tableaux I et II qui groupent les expériences caractéristiques et significatives.

ALKYLATION - Les résultats de l'alkylation des aromatiques par le cyclopropane sont donnés dans des travaux précédents (4,6). Ici, nous exposerons surtout l'influence de la température et des solvants sur l'alkylation du chlorobenzène soit par le cyclopropane, soit par le propène. Dans le cas du cyclopropane, les expériences No 7 et 8 du tableau I indiquent qu'à basse température, l'utilisation des solvants soit polaire ( $CH_3NO_2$ ) soit non polaire ( $CCl_4$ ) défavorise la réaction et en appliquant une mole de  $CCl_4$  pour 0.1 mole de chlorobenzène, l'alkylation s'arrêtera même en présence de quantités plus élevées d'acide sulfurique. Mais le changement de solvant a peu d'influence sur l'alkylation par le propène. A basse concentration en acide sulfurique, les composés  $o_n, m_n, p_n$  seuls se formant, le propène ne

---

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

produit aucune alcoylation. Aux températures relativement élevées, l'alkylation par le cyclopropane donne presque uniquement les isomères  $o_i$ ,  $m_i$ ,  $p_i$ . Tout cela nous permet de confirmer que l'espèce alcoylante est le cyclopropane protoné (5), surtout à basse température. Ce dernier se transformant considérablement en cation isopropyle à des températures élevées, la réaction s'oriente vers la production des composés  $o_i$ ,  $m_i$ ,  $p_i$  seuls ou très prépondérants. Il est à noter qu'en présence d'acide acétique glacial comme solvant (1 mole d'acide acétique pour 0.1 mole de chlorobenzène), avec de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure d'aluminium anhydre comme catalyseur, la réaction ne se fait pas du tout.

Tableau I: Alkylation

	$C_6H_5Cl$ en mole	Solvant en mole	$H_2SO_4$ en $cm^3$	$C_3H_6^*$	t: °C	$o_i$	$m_i$	$p_i$	$o_n$	$m_n$	$p_n$
1	1	-	2	olé.	~ 4	-	-	-			
2	"	-	10	"	"	58	6	36			
3	0.1	$CCl_4$	1	10.7	"	53	6	41			
4	"	$CH_3NO_2$	"	6.4	"	47	10	43			
5	1	-	2	cycl.	"	-	-	-	47	22	31
6	"	-	10	"	"	24	-	12	32	12	20
7	0.1	$CCl_4$	1	5-8.3	"	-	-	-	-	-	-
8	"	$CH_3NO_2$	"	5	"	trace	-	trace	-	-	-
9	1	-	2-10	"	reflux	50	9	33	4	1	3
10	0.1	$CCl_4$	1	5-8.3	"	56	7	37	trace	-	-
11	"	$CH_3NO_2$	"	5	"	57	7	36	"	-	-

CHLORATION- La chloration ionique des hydrocarbures aromatiques a déjà fait l'objet de certains travaux (1,2,3). Pour notre part, nous avons étudié la chloration ionique des alkyl-aromatiques - [n-propylbenzène (I) et cumène (II)] - soit en présence d'acide de Lewis, soit dans un solvant polaire ( $C_6H_5NO_2$ ) par du chlore moléculaire. La réaction est effectuée dans

\* olé: propène, cycl: cyclopropane.

les mêmes conditions pour (I) et (II). Nous observons la formation de l'isomère méta, en présence des acides de Lewis, aussi bien pour le composé (I) que pour le composé (II), mais à des teneurs relativement faibles. Ici, nous sommes en contradiction avec Korpanev et coll. qui signalent toujours l'absence totale de l'isomère méta (2). Cependant la chloration moléculaire dans le nitrobenzène ne conduit pas à la formation de l'isomère méta.

Tableau II: Chloration

	Hydrocarbure		Solvant		Catalyseur		Ortho	Méta	Para
	en	mole	en	mole	en	gr			
1	n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.4	-	-	48	-	52
2	"	"	-	-	FeCl <sub>3</sub>	1	51	-	49
3	"	"	-	-	AlCl <sub>3</sub>	1	52	2	46
4	"	"	CCl <sub>4</sub>	1	"	7.1	62	6	32
5	I.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.4	-	-	40	trace	60
6	"	"	-	-	FeCl <sub>3</sub>	1	58	2	40
7	"	"	-	-	AlCl <sub>3</sub>	1	44	4	52
8	"	"	CCl <sub>4</sub>	1	"	7.9	60	2	38

Il est intéressant de comparer les répartitions des différents isomères obtenus au cours de la chloration et de l'alkylation citées ci-dessus. On remarque que la proportion d'isomère méta dans le mélange réactionnel peut être importante dans le cas de l'alkylation par le cyclopropane (expériences No 5 et 6, tableau I), alors qu'elle est toujours très faible soit dans le cas de l'alkylation par le propène, soit dans le cas de la chloration. Cela nous permettrait de conclure que le caractère et l'activité électrophiles de l'espèce alcoylante donnée par le cyclopropane ne sont pas comparables avec ceux du propène ou du chlore.

**PARTIE EXPERIMENTALE** - Nous faisons barboter lentement les hydrocarbures C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ou le chlore dans le mélange réactionnel en présence d'une quantité voulue de catalyseur. Le réacteur contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. Dans le cas du chlore la réaction est effectuée à l'abri de la lumière. Lors de l'étude de l'influence des solvants, la concentration

en catalyseur est maintenue identique d'une expérience (sans solvant) à l'autre (avec solvant); la quantité ajoutée de catalyseur tient compte du volume total du mélange.

Les analyses des mélanges ont été faites par CPV avec des produits de référence et par R.M.N. [pour détails, voir publication précédente (6)]. Nous citons simplement ici, les temps de rétention de ces isomères mesurés en minutes par rapport au chlorobenzène dans les conditions suivantes; gaz vecteur Hélium (12 cm<sup>3</sup> par minutes), isotherme à 100°C, détecteur catharomètre, colonne de 12 m de long remplie de chromosorb w, Regular, impregné de 15% silicon Fluoro " QF-1 ".

$\alpha_i$	$\alpha_n$	$m_i$	$p_i$	$m_n$	$p_n$
70	87	93	99	115	121

#### Bibliographie

- 1) J. Le Page et J.C. Jungers, Bull. Soc. Chim. France, 525-33, (1960).
- 2) Yu. S. Korpanev, V.G. Plyusnin and N.I. Plotkina, Chem. Abst, 68, 49207 r, (1968).
- 3) R.J. Dolinski, et R.M. Nowak, J.Org. Chem., 34(11), 3342-4, (1969).
- 4) I. Parchamazad, M. Khosrovi, and N. Sadeghi, Abst. of Papers, XXIII IUPAC, o-c-7, 114, Boston, (1971).
- 5) C.F. Wilcox, L.M. Loew et Coll., J.Amer. Chem. Soc., 96(12), 4061, (1974).
- 6) M. Khosrovi, I. Partchamazad, et M. Fakhraï, Tetrahedron Letters, en Cours d'impression, (1975).