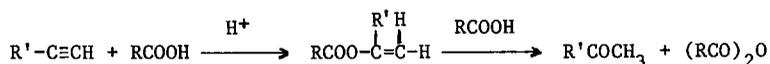


REACTIONS DE L'ACIDE PERCHLORIQUE AVEC LE  
PHENYLACÉTYLENE EN SOLVANT ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE

Jean-Pierre Monthéard, Marcel Camps et Mohand Ouali Aït-Yahia  
Laboratoire de Chimie organique. U.E.R. Sciences  
23, rue Paul Michelon - 42100 Saint-Etienne (France)

*Perchloric acid in acetic acid reacts with phenylacetylene to give acetophenone,  $\alpha$ -chloroacetophenone,  $\alpha, \alpha'$ -dichloroacetophenone,  $\alpha$ -acetoxy  $\alpha'$ -chloroacetophenone, dichloro-styrène and chlorophenylacetylene. Kinetics of these reactions have been established.*

Les acides carboxyliques, catalysés par les acides forts, réagissent avec les alcynes pour donner des cétones (1). Par ailleurs, les esters d'énols ( $\text{RCOO}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$ ) conduisent en catalyse acide aux mêmes cétones (2). Le travail qui suit repose sur l'hypothèse suivant laquelle les acides carboxyliques s'additionnant, dans une première étape, sur les acétyléniques, fourniraient des esters d'énols, lesquels conduiraient aux cétones :



Nous avons effectué les mesures cinétiques de ces 2 réactions afin de déterminer les conditions optimales de concentration de l'ester d'énol intermédiaire en vue de son isolement, ce travail se plaçant dans la perspective d'une synthèse générale des esters d'énols facilitant nos études sur la polymérisation de ces produits (3). Nous avons utilisé comme réactants le phénylacétylène, l'acide acétique ; l'acide perchlorique était initialement considéré comme le catalyseur mais, contrairement à nos prévisions, l'acide perchlorique joue non seulement le rôle de catalyseur, mais aussi celui de réactant puisque l'on obtient une majorité de produits chlorés.

Ainsi, à une solution à 0,2 mole/l d'acide perchlorique, dans l'acide acétique (solvant), on ajoute la quantité nécessaire de phénylacétylène pour réaliser initialement une solution 0,31 mole/l. Le mélange est maintenu 3 heures à 40° C. Les produits isolés sont identifiés par leurs constantes physiques et leurs spectres I.R. et R.M.N. publiés (4), ou par C.P.G. couplée avec un spectrographe de masse (5). La liste des produits formés est la sui-

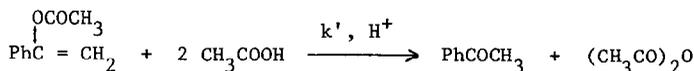
vante : chlorophénylacétylène : 9 %, acétophénone : 17 %,  $\alpha$ -chloroacétophénone : 15 %,  $\alpha, \alpha'$ -dichloroacétophénone : 12 %, dichlorostyrène : 18 %,  $\alpha$ -acétoxyacétophénone (acétate de phénacyle) : 3 %,  $\alpha, \alpha'$ -chloroacétoxyacétophénone : 15 %, polymère : 6 %,  $C_6H_4ClC \equiv C-H$ ,  $PhCOCH_3$ ,  $PhCOCH_2Cl$ ,  $PhCOCHCl_2$ ,  $PhCCl=CClH$ ,  $PhCOCH_2OCOCH_3$ ,  $PhCOCHClCO_2CH_3$ ,  $(PhC=CH)_n$ . Deux autres produits représentant 6 % sont en cours d'identification.

L'étude cinétique utilise le dosage du phénylacétylène par un dérivé argentique (6) alors que celui de l'acide perchlorique est réalisé par l'acétate de potassium dans l'acide acétique en présence de violet cristal.

$$\left. \begin{aligned} -d[C_8H_6]/dt &= k_x [C_8H_6] [HClO_4] & \text{où} & \quad k_x = (2,6 \pm 0,1) 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ -d[HClO_4]/dt &= k_y [C_8H_6] [HClO_4] & \text{où} & \quad k_y = (1,04 \pm 0,1) 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ v_{C_8H_6} / v_{HClO_4} &= k_x / k_y \approx 2,5 \end{aligned} \right\} \text{à } 40^\circ \text{C}$$

L'effet isotopique cinétique de solvant est exprimé par le rapport  $k_x^H/k_x^D$  et vaut 1,6.  $k_x^D$  et  $k_x^H$  sont respectivement les constantes de vitesses mesurées dans l'acide acétique monodéutérié  $CH_3COOD$  avec  $ClO_4^D$  et les acides, acétique et perchlorique, ordinaires. Ce rapport implique que l'étape lente doit être la protonation de l'alcyne.

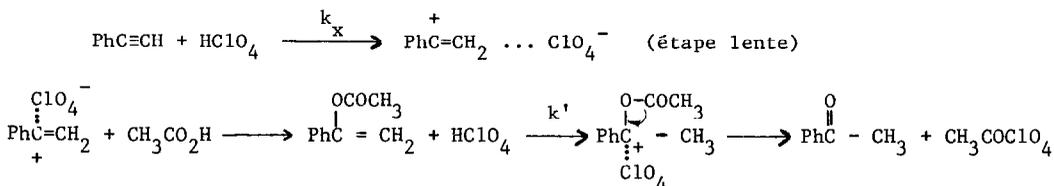
Placé dans les mêmes conditions de température et d'acidité, l' $\alpha$ -acétoxystyrène (synthétisé suivant (7)), qui peut être considéré comme un des intermédiaires réactionnels, réagit rapidement avec l'acide acétique ( $k'/k_x \approx 200$ ) :



Enfin, nous avons constaté que le perchlorate d'acétyle (synthétisé suivant (8)) en solution acétique réagit avec le phénylacétylène pour donner tous les produits chlorés précités.

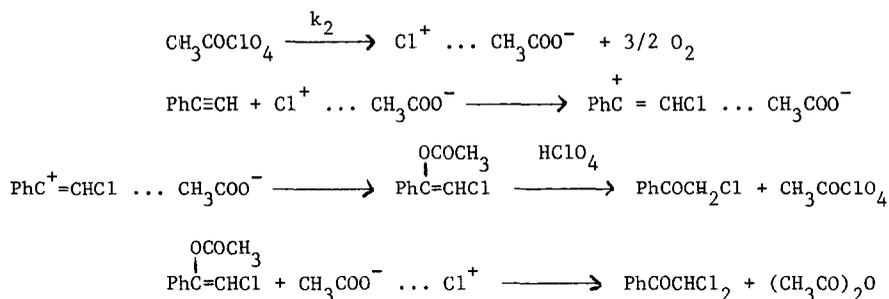
Ces résultats nous permettent de proposer les mécanismes réactionnels suivants :

#### A Formation d'acétophénone :



#### B Formation de chloroacétophénones :

Pour expliquer la formation des produits chlorés, nous formulons l'hypothèse que le perchlorate d'acétyle fournit des ions  $Cl^+$  lesquels réagissent avec le phénylacétylène :



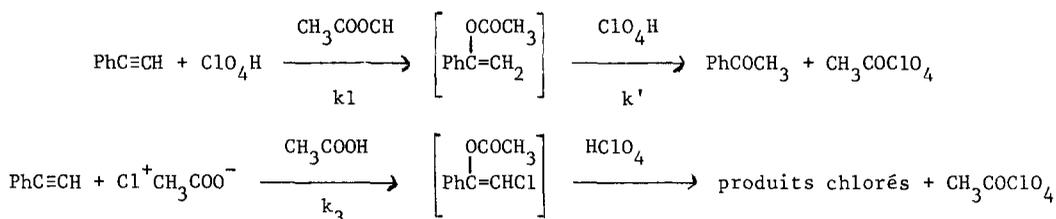
De nombreux travaux (9 à 13), aboutissent à la conclusion de l'existence de l'équilibre ci-dessous très déplacé vers la droite (14) :



C Formation des autres produits :



Ces réactions qui transitent par la formation de l' $\alpha$ -acétoxystyrène et l' $\alpha$ -chloroacétoxystyrène peuvent se résumer par schéma suivant compatible avec les données cinétiques : (les réactions de polymérisations (6 %) sont négligées) :



ce qui implique :

$$-d[\text{C}_8\text{H}_6]/dt = k_1[\text{C}_8\text{H}_6][\text{HClO}_4] + k_3[\text{ClCH}_3\text{COO}^-][\text{C}_8\text{H}_6]$$

$$-d[\text{HClO}_4]/dt = k_1[\text{C}_8\text{H}_6][\text{HClO}_4]$$

L'approximation de l'état quasi-stationnaire appliquée à  $\text{Cl}^+ \dots \text{CH}_3\text{COO}^-$  et à  $\text{CH}_3\text{COCIO}_4$  permet d'écrire :

$$k_3[\text{C}_8\text{H}_6][\text{ClCH}_3\text{COO}^-] = k_1[\text{C}_8\text{H}_6][\text{HClO}_4]$$

d'où  $v_{\text{C}_8\text{H}_6}/v_{\text{HClO}_4} = 2$ , alors que la valeur expérimentale est 2,5 à 40° C. Une étude utili-

sant l'acide sulfurique catalyseur est, actuellement, développée dans notre laboratoire. Lorsqu'on remplace l'acide perchlorique par l'acide sulfurique, les conditions expérimentales précédentes demeurant inchangées, on observe que celui-ci joue strictement le rôle de catalyseur. L'équation des vitesses est simplement du premier ordre par rapport au phénylacétylène. Parallèlement, l'attaque de l'acétoxystyrène, en milieu acétique catalysé par  $H_2SO_4$ , montre que la disparition de l'ester d'énol est, là aussi, très supérieure à celle du phénylacétylène.

Des premières mesures effectuées, on obtient  $(k'/k_x)_{H_2SO_4} \approx 300$ .

Il apparaît donc que l'obtention effective d'ester d'énol par catalyse acide protomique n'est pas possible sans la réalisation d'un artifice qui isole l'ester d'énol dès sa formation et évite les réactions consécutives aboutissant aux différentes cétones.

*Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur R. CORRIU, de l'Université de Montpellier, pour les conseils très précieux qu'il nous a prodigués.*

- BIBLIOGRAPHIE -

1. a) A. BEHAL et A. DEGREZ, C.R. Acad. Sci., 1892, 114, 1074.  
b) D.E. PETERSON et J.E. DUDDEY, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4990.  
c) J. JADOT et N. DOYEN, Bull. Soc. Chim. Roy. Sci. Liège, 1955, 24, 2.
2. E.A. JEFFREY et D.P.N. STACHELL, J. Chem. Soc., 1962, 1876.
3. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS, G. SEYTRE, J. GUILLET et J.C. DUBOIS, Makromol.Chem., 1978, 72, 45.
4. The Aldrich Library of N M R Spectra, Library of Congress, Aldrich Chemical Company Inc, Milwaukee, 1974, 6 17 B, 2 120 B.
5. Centre de Spectrométrie de Masse, 8, Avenue Rockefeller. 69008 Lyon (France).
6. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS et M.O. YAHIA, Bull. Soc. Chim., 1979, 459.
7. D.D. NOYCE et R.M. POLLACK, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 119.
8. R. CORRIU et G. DABOSI, Bull. Soc. Chim., 1971, 5, 1670.
9. H. BURTON et R.F.G. PRALL, a) J. Chem. Soc., 1950, 2034, b) ibidem, 1951, 519,  
c) ibidem, 1953, 837.
10. J.A.E. MACKENSIE et E.R.S. WINTER, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 159, 171, 243.
11. H. BURTON et D.A. MUNDAY, J. Chem. Soc., 1957, 1718.
12. C. JANDER et H. SURAWSKI, Z. Electrochem., 1961, 65, 469.
13. A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. Chim., 1970, 4, 1258.
14. E.S. SOROKIN, N.I. GEIDEL'N et V. Ya. BYTENSII, Zh.Prikl.Khim., 1970, 43, 1595  
Chem. Abstr. : 73, 1970, 108975t.

(Received in France 22 January 1979)