

SUBSTITUTION ELECTROPHILE AROMATIQUE*

NATURE DE L'ETAPE LENTE DANS LES REACTIONS DE BROMATION ET DE CHLORATION CATALYSEES PAR AlCl_3

S. Y. CAILLE et R. J. P. CORRIU†

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences de Poitiers

(Received in France 24 October 1968; Accepted for publication 16 December 1968)

Abstract—Subsequent to the work of Olah *et al.*, the direct and competitive kinetics of bromination and chlorination of aromatic compounds, catalysed by AlCl_3 , has been studied. The rate equation for the bromination of benzene and toluene was determined with great care and the ratio $k_{\text{tol.}}/k_{\text{benz.}}$, measured by two kinetic methods, is very superior to that given by Olah *et al.* The chlorination of other aromatic compounds has been discussed along similar lines to benzene and toluene. The observed differences between the two methods have been explained and the selectivity determination by the competitive kinetic method within the limits given has been discussed.

These results show that the small selectivities observed by Olah *et al.* cannot be generalized, as having an effect on the diffusion of the reactants. Therefore, it is not necessary to have a π complex in the rate determining step of the aromatic electrophilic substitution.

DE NOMBREUSES études ont été effectuées sur le mécanisme de la substitution électrophile en série aromatique. Deux types de complexes ont été proposés comme intermédiaires: les complexes π et les complexes σ .

La structure des complexes σ a été établie sans ambiguïté (1). Ils ont été étudiés par McCaulay^{2,3} puis par Brown,⁴ mais leur existence a été démontrée avec beaucoup de précision par Olah.⁵⁻⁸

Pour déterminer lequel des complexes π ou σ était formé au cours de l'étape lente, les auteurs se sont attachés à trouver un parallélisme entre la stabilité de ces complexes et la réactivité des réactions de substitution.

Ainsi Brown⁹ a étudié la bromation moléculaire, dans une solution d'acide acétique à 85% à 25°, d'une série d'aromatiques et a montré qu'il existait un parallélisme étroit entre les vitesses relatives de bromation des différents alcoylbenzènes et les basicités relatives de ces mêmes hydrocarbures dans leurs complexes avec HF/BF_3 . Ceci indique, d'après cet auteur, une similitude très grande des états de transition des réactions de substitution et de la structure des complexes σ .

Par la suite Olah *et al.*¹⁰ se sont penchés sur le même problème et après un travail expérimental très important ont proposé un autre mécanisme pour les réactions de substitution électrophile en série aromatique qui font intervenir des agents électrophiles très réactifs. Le diagramme énergétique proposé suppose la formation d'un complexe π dans une étape lente et irréversible suivie d'une étape rapide au cours de laquelle se forme le complexe σ . C'est dans cette dernière étape que s'effectue l'orientation de l'électrophile et la détermination de la position de la substitution.

Les différents travaux de Olah ont porté sur les réactions suivantes: nitration

* Ce travail a fait l'objet d'une publication préliminaire: *Chem. Comm.* 1967, p. 1251.

† A qui doivent être adressées les demandes de tirés à part.

de composés aromatiques par un agent de substitution préformé fortement électrophile NO_2^+ (tétrafluoroborate de nitronium dans le sulfolane),^{11, 12} benzylation catalysée par AlCl_3 ^{13, 14} et bromation catalysée par FeCl_3 dans le nitrométhane,¹⁵ enfin étude expérimentale systématique de nitration, bromation, chloration, isopropylation et tertibutylation dans le nitrométhane également.¹⁶⁻²²

Les mesures expérimentales ont toutes été faites par la méthode des réactions compétitives. Elles ont mis en évidence deux faits expérimentaux essentiels sur lesquels a été basée toute l'argumentation.

(1) Toutes ces réactions montrent une très faible sélectivité par rapport au substrat aromatique: le rapport des constantes de vitesse pour le toluène et le benzène varie de 1.5 à 15 pour l'ensemble de ces réactions. De plus, il existe une similitude frappante entre les rapports de vitesse de substitution et la stabilité des complexes π .¹⁰

(2) Toutes ces réactions montrent une forte sélectivité en position (jamais plus de 5% d'isomères *mé*ta). Cette répartition est très loin de la répartition statistique soit 40% *ortho*, 40% *mé*ta et 20% *para* dans un benzène monosubstitué.

Il est à noter que cet argument a été utilisé par Olah¹⁵ essentiellement pour montrer que les réactions n'étaient pas contrôlées par le mélange des réactifs. Cet auteur a déclaré¹⁵ en effet, que dans ce cas on devrait obtenir une répartition statistique des isomères.

Il semble d'ailleurs que cet argument puisse être infirmé. En effet, quand la réaction est beaucoup plus rapide que la vitesse d'homogénéisation des réactifs en présence, l'agent électrophile réagit sur les substrats aromatiques avant que le milieu soit totalement homogène. Le rapport des produits formés ne représente alors plus le rapport des constantes de vitesse. Cependant, cela n'implique absolument pas une répartition statistique des isomères. La réaction de substitution garde son caractère propre. Le temps de $\frac{1}{2}$ réaction est tout simplement plus petit que la vitesse de mélange des réactifs.

Le mécanisme proposé par Olah semble admis d'une manière générale. Cependant, en comparant les résultats de Olah aux autres données de la littérature, on est amené à faire de nombreuses observations et à discuter les résultats obtenus.

(a) En ce qui concerne la nitration par le tétrafluoroborate de nitronium dans le sulfolane à 25°,^{11, 12} nous avons été frappés par la discordance existant entre les résultats de Olah et ceux de différents auteurs.^{23, 24} Les résultats expérimentaux obtenus par Olah indiquent une très faible sélectivité par rapport au substrat aromatique $k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}} = 1.67$ et une très forte sélectivité en position: 2.8% d'isomères *mé*ta pour le toluène. Cependant, l'ordre de réactivité trouvé: benzène < *m*-xylène \approx toluène < *o*-xylène < *p*-xylène < *mésitylène* ne correspond ni à celui des complexes π , ni à celui des complexes σ (Cf Tableau XI). Il en est de même pour les nitrations effectuées par des sels de nitronium dans le nitrométhane.²²



(b) Dans un autre travail Ridd et Christy²⁵ ont montré que l'étape déterminante de vitesse de la nitration du dibenzyle 0.4 M par $\text{BF}_4^-\text{NO}_2^+$ 0.4 M dans le sulfolane était rapide par rapport à la vitesse du mélange. En effet, le produit formé dans la réaction contenait essentiellement du dibenzyle non substitué et son dérivé dinitré. Ce travail remarquable indique que la faible sélectivité de substrat observée par Olah pourrait être due en fait à un contrôle non cinétique des réactions.²⁶

(c) Récemment Nakane *et al.*²⁷ ont étudié le complexe $\text{EtF}/\text{BF}_3 \cdot \text{toluène}$ à -80° . Ils ont montré par spectroscopie infra-rouge que à -80° ce complexe existait sous forme de complexe π alors qu'il n'y avait pas d'alcoylation. Dès que la température augmente, l'éthylation se produit, ce qui correspond à la formation d'un complexe σ dans l'étape lente. Ceci remet en cause le schéma énergétique proposé par Olah dans le cas des alcoylations.

(d) Pour confirmer des résultats déjà obtenus, Olah a montré que la benzoylation par le chlorure de benzyle, l'isopropylation et la tertibutylation du benzène et du toluène catalysées par AlCl_3 dans le nitrométhane à 25° permettaient à la fois les mesures compétitives¹³ et les mesures directes.¹⁴ Pour ces réactions Olah a obtenu des valeurs comparables par les deux méthodes cinétiques.

On peut toutefois faire quelques remarques. En effet, la détermination de la constante de vitesse a été faite sans variation des concentrations initiales en réactifs. De plus, les cinétiques directes et les cinétiques concurrentes n'ont pas été effectuées dans les mêmes domaines de concentration en aromatique (cinétique directe 1.75 mole.l^{-1} , cinétique concurrente 2.37 mole.l^{-1} pour chacun des aromatiques). Enfin, il faut noter les concentrations élevées utilisées par les auteurs.

(e) En ce qui concerne les réactions d'acylation effectuées par $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ dans CH_3NO_2 Olah²⁸ observe un ordre de réactivité surprenant :



Il ne correspond ni à l'ordre de stabilité des complexes π ni à celui des complexes σ . De plus, nous avons montré que les systèmes $\text{CH}_3\text{COX}-\text{AlCl}_3$ ²⁹ qui renferment des ions acylium³⁰ se comportent cinétiquement de la même manière que les systèmes $\Phi\text{COX}-\text{AlCl}_3$.³¹ On observe, dans les deux cas, des cinétiques complexes : l'équation de vitesse se présente comme la somme de deux composantes :

$$v = k_2[\text{RCOX}-\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + k_3[\text{RCOX}-\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

or, il est bien connu³² que la méthode des cinétiques concurrentes est très difficilement applicable dans le cas de cinétiques dont les équations renferment plusieurs composantes.

Les méthodes concurrentes peuvent être une grande utilité pour les réactions rapides, cependant, elles obéissent à des conditions limitées et bien définies³³ que nous allons revoir rapidement. Lorsqu'on effectue une mesure de réactivité par méthodes concurrentes on considère en général³⁴ que le rapport des constantes de vitesse est donné par la relation (1)

$$\frac{k}{k'} = \frac{\log \frac{b}{b-y}}{\log \frac{c}{c-z}} \quad (!) \quad \begin{array}{l} \nearrow \text{B} \quad k \quad \text{P} \quad v = k(A)^n(B)^m \\ \searrow \text{C} \quad k' \quad \text{P}' \quad v' = k'(A)^n(C)^m \end{array}$$

b et c étant les concentrations initiales des deux produits B et C mis en concurrence pour réagir sur A , y et z les quantités respectivement consommées.

Cependant, on ne peut utiliser la relation (1) que dans des conditions très particulières. Elle n'est utilisable que :

—si l'ordre des deux réactions est le même par rapport au réactif commun A . Soit $n = n'$.

—si l'ordre par rapport à B et celui par rapport à C sont égaux à 1. $m = m' = 1$.

Dans le cas envisagé ici, cela signifie que l'ordre partiel par rapport à chacun des aromatiques doit être égal à 1 et que l'ordre partiel par rapport à l'espace électrophile attaquante doit être le même vis-à-vis des deux aromatiques. Ceci implique donc que l'équation de vitesse des deux réactions doit être la même. Dans ces conditions, le rapport ainsi déterminé doit être :

(1°) indépendant du temps de réaction,

(2°) indépendant des concentrations initiales des deux réactifs B et C .

Les réactions étudiées par Olah d'une manière générale et en particulier les réactions de bromation¹⁵ et de chloration¹⁸ ne semblent pas satisfaire à la deuxième condition. Ceci nous a amené à penser que la méthode cinétique utilisée était peut-être à l'origine des faibles rapports observés pour les réactivités relatives. Nous avons donc étudié la bromation et la chloration catalysées par des acides de Lewis dans des conditions expérimentales qui répondent dans la mesure du possible, à la fois aux exigences des cinétiques directes et des mesures concurrentes. Nous avons entrepris ce travail de manière à comparer les résultats obtenus par les deux méthodes et à essayer d'expliquer l'origine des écarts qui sont susceptibles d'être observés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous nous sommes proposés d'étudier la chloration et la bromation dans des conditions de température et de milieu voisines de celles de Olah en essayant de plus d'avoir des mesures directes et compétitives aussi précises que possible.

I—*Choix du solvant et du catalyseur*

Le solvant utilisé par Olah étant le nitrométhane, nous avons donc effectué un certain nombre de mesures dans le nitrométhane. Cependant, la plupart de nos mesures ont été faites dans le nitrobenzène. Ce solvant ralentit davantage les réactions que le nitrométhane puisqu'il est un agent de solvation beaucoup plus efficace pour l'agent électrophile. Nous avons essayé d'utiliser le chlorure ferrique comme catalyseur. Sa faible solubilité dans le nitrobenzène a empêché son emploi dans ce solvant. Dans le nitrométhane, il se dissout assez facilement, mais les réactions de bromation sont extrêmement rapides : plus de 80% de la réaction en 5 minutes avec le benzène à 0° instantanée avec le toluène à la même température.

Nous avons préféré employer le chlorure d'aluminium, soluble à la fois dans le nitrométhane et le nitrobenzène et qui permet des réactions avec le benzène et le toluène suffisamment lentes pour effectuer des mesures directes de constante de vitesse.

De plus le chlorure d'aluminium est plus facile à manipuler que le chlorure ferrique.

II—*Cinétiques directes*

(1) *Cinétiques directes de bromation.* (a) Bromation du benzène dans le nitrobenzène.

Nous avons d'abord cherché à déterminer l'équation de vitesse de cette réaction.

Sans faire aucune hypothèse sur le prééquilibre entre le brome et AlCl_3 , dans le nitrobenzène, on peut admettre que l'étape lente de la réaction est la fixation de l'agent électrophile sur l'aromatique.

Nous pouvons envisager trois schémas différents :

— AlCl_3 considéré comme réactif est consommé comme tel au cours de la réaction. L'équation de vitesse serait de la forme :

$$v = k_3 (\text{AlCl}_3) (\text{Br}_2) (\text{ArH})$$

— Le prééquilibre entre Br_2 et AlCl_3 totalement déplacé vers la droite

$$v = k_2^* (\text{complexe}) (\text{ArH})$$

avec (complexe) = concentration de celui des constituants Br_2 ou AlCl_3 présent en quantité la plus faible.

— AlCl_3 catalyseur reste à concentration constante au cours de la réaction

$$v = k(\text{AlCl}_3)_i (\text{Br}_2) (\text{ArH}) = k_2 (\text{Br}_2) (\text{ArH})$$

avec

$$k = k_2 / (\text{AlCl}_3)_i$$

Nous avons donc successivement essayé les trois possibilités pour la bromation du benzène catalysée par AlCl_3 dans le nitrobenzène à 30° .

L'équation de vitesse est de la forme :

$$v = k(\text{AlCl}_3)_i (\text{Br}_2) (\text{benzène})$$

$$k = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ l}^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU 1. BROMATION DU BENZENE DANS LE NITROBENZENE A 30°

Benzène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	AlCl_3 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Br_2 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	k_3 $\text{L}^2 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$	k_2^* $\text{L} \cdot \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_2 / (\text{AlCl}_3)_i$ $\text{L}^2 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$
0.16	0.60	0.40	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
0.45	0.60	0.40	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.81	0.60	0.40	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
1.18	0.60	0.40	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
1.50	0.60	0.40	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
1.86	0.60	0.40	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.09	0.40	pas ordre 3	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.26	0.40	pas ordre 3	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.40	0.40	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.65	0.40	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.84	0.40	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.80	0.05	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.80	0.08	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.80	0.17	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.80	0.24	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$
0.40	0.80	0.42	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$

dans le domaine de validité des concentrations suivant :

pour le benzène de 0.16 à 1.86 M . l⁻¹
 le brome de 0.08 à 0.42 M . l⁻¹
 le chlorure d'aluminium de 0.08 à 0.84 M . l⁻¹

Nous avons vérifié les ordres partiels trouvés par rapport aux différents constituants par la méthode des concentrations initiales partielles constantes. Elle nous a permis de vérifier que l'ordre partiel par rapport au benzène est I et que celui par rapport au brome est I également. Nous avons mesuré les constantes de bromation du benzène dans le nitrobenzène à différentes températures et nous avons vérifié la loi d'Arrhénius. De qui nous a permis par extrapolation de déterminer la constante de vitesse à 0°, $k = 0.18 \cdot 10^{-4}$ (Cf Partie expérimentale).

(b) Bromation du benzène dans le nitrométhane à 30°. Les résultats sont représentés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. BROMATION DU BENZENE DANS LE NITROMETHANE A 30°

AlCl ₃ M . l ⁻¹	Br ₂ M . l ⁻¹	Benzène M . l ⁻¹	k ₃ L ² M ⁻² s ⁻¹	k ₂ [†] L . M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ /(AlCl ₃) _i L ² M ⁻² s ⁻¹
1.44	0.76	0.76	36 . 10 ⁻⁴	45 . 10 ⁻⁴	30 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	0.76	35 . 10 ⁻⁴	33 . 10 ⁻⁴	30 . 10 ⁻⁴
0.76	0.75	0.76	40 . 10 ⁻⁴	25 . 10 ⁻⁴	31 . 10 ⁻⁴
0.14	0.76	0.76	35 . 10 ⁻⁴	4.2 . 10 ⁻⁴	30 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	2.16	83 . 10 ⁻⁴	55 . 10 ⁻⁴	50 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	1.44	48 . 10 ⁻⁴	40 . 10 ⁻⁴	35 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	0.76	35 . 10 ⁻⁴	33 . 10 ⁻⁴	30 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	0.14	48 . 10 ⁻⁴	41 . 10 ⁻⁴	33 . 10 ⁻⁴
1.10	1.10	0.76	43 . 10 ⁻⁴	38 . 10 ⁻⁴	33 . 10 ⁻⁴
1.10	0.76	0.76	35 . 10 ⁻⁴	33 . 10 ⁻⁴	30 . 10 ⁻⁴
1.10	0.14	0.76	pas ordre 3	31 . 10 ⁻⁴	28 . 10 ⁻⁴
1.10	0.07	0.76	pas ordre 3	31 . 10 ⁻⁴	28 . 10 ⁻⁴

L'équation de vitesse reste la même que dans le nitrobenzène.

$$v = k(\text{AlCl}_3)_i (\text{Br}_2) (\text{benzène})$$

$$k = 30 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Cependant, le domaine de validité des concentrations est moins grand surtout pour l'aromatique. *Au dela de 1.40 M.l⁻¹ l'équation n'est plus vérifiée.*

(c) Bromation du toluène dans le nitrobenzène à 30°. Les résultats sont représentés dans le Tableau 3.

L'équation de vitesse est de la même forme que celle du benzène.

$$v = k(\text{AlCl}_3)_i (\text{Br}_2) (\text{toluène})$$

$$k = 183 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

TABLEAU 3. BROMATION DU TOLUENE DANS LE NITROBENZENE A 30°

AlCl_3 M. l^{-1}	Br_2 M. l^{-1}	Toluène M. l^{-1}	k_3 $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$	$k_2^\#$ $\text{L. M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/(\text{AlCl}_3)_i$ $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
0.63	0.42	1.15	$200 \cdot 10^{-4}$	$68 \cdot 10^{-4}$	$116 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.81	$233 \cdot 10^{-4}$	$96 \cdot 10^{-4}$	$166 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.63	$316 \cdot 10^{-4}$	$113 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.53	$250 \cdot 10^{-4}$	$125 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.41	$300 \cdot 10^{-4}$	$126 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.20	$283 \cdot 10^{-4}$	$136 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.09	$250 \cdot 10^{-4}$	$135 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.83	0.42	$916 \cdot 10^{-4}$	$216 \cdot 10^{-4}$	$333 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.63	0.42	$466 \cdot 10^{-4}$	$166 \cdot 10^{-4}$	$266 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.42	0.42	$300 \cdot 10^{-4}$	$126 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.63	0.08	0.42	$250 \cdot 10^{-4}$	$106 \cdot 10^{-4}$	$166 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.42	0.42	$300 \cdot 10^{-4}$	$166 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.64	0.42	0.42	$300 \cdot 10^{-4}$	$126 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.42	0.42	0.42	pas ordre 3	$78 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0.08	0.42	0.42	pas ordre 3	$33 \cdot 10^{-4}$	$383 \cdot 10^{-4}$

Toutefois, l'intervalle de validité des concentrations est plus restreint. *Pour des concentrations en toluène supérieures à 0.80 M. l^{-1} , l'équation n'est plus vérifiée*, de même pour des concentrations en brome et en chlorure d'aluminium inférieures à 0.10 M. l^{-1} .

Cette restriction du domaine de validité de l'équation de vitesse nous a amené à étudier la bromation du benzène et du toluène dans le nitrobenzène à 30° sans catalyseur. Nous avons observé :

—d'une part que la bromation du benzène sans catalyseur ne se faisait pratiquement pas pendant le temps imparti à l'expérience faite avec AlCl_3 ,

—d'autre part que la bromation du toluène à 30° sans catalyseur se faisait facilement. Il peut certainement y avoir compétition entre la bromation par Br_2 moléculaire et la bromation par l'agent électrophile. L'équation de vitesse devient alors beaucoup plus complexe.

Nous avons mesuré la constante de vitesse de bromation du toluène dans le nitrobenzène à 0° (Cf partie expérimentale), $k = 18 \cdot 10^{-4}$.

TABLEAU 4. BROMATION DU TOLUENE DANS LE NITROMETHANE

AlCl_3 M. l^{-1}	Br_2 M. l^{-1}	Toluène M. l^{-1}	$t^\circ\text{C}$	k $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
1.50	0.75	0.75	-17	$260 \cdot 10^{-4}$
0.80	0.80	0.80	-17	$255 \cdot 10^{-4}$
1.00	0.30	0.30	-17	$262 \cdot 10^{-4}$
0.80	0.80	0.80	0	$400 \cdot 10^{-4}$
0.80	0.40	0.40	0	$380 \cdot 10^{-4}$
0.41	0.41	0.41	0	$395 \cdot 10^{-4}$

(d) Bromation du toluène dans le nitrométhane. A 30° cette réaction est très rapide. Aussi pour avoir un ordre de grandeur de la constante de vitesse à cette température, nous avons été amenés à mesurer cette constante de vitesse à -17° et à 0° et extrapoler à 30° en traçant la droite d'Arrhénius. Ces résultats sont représentés dans le Tableau 4.

Ces résultats nous donnent à 30° pour la bromation du toluène dans le nitrométhane une constante de vitesse de l'ordre de grandeur suivant: $k = 750 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

(e) Bromation des xylènes dans le nitrobenzène. Les bromations des xylènes s'effectuent facilement sans catalyseur même à 0° et elles sont certainement compétitives avec la bromation par $\text{Br}_2 + \text{AlCl}_3$.

—bromation du *m*-xylène et du mésitylène à 0°.

Ces réactions sont extrêmement rapides. Nous ne pouvons donner de valeurs des constantes de vitesse mais seulement un ordre de grandeur déterminé en mesurant l'aromatique consommé après une minute de réaction. La valeur réelle de la constante est donc très certainement supérieure aux valeurs indiquées ici.

$$m\text{-xylène } k_2/(\text{AlCl}_3)_i > 1350 \cdot 10^{-4}$$

TABLEAU 5. BROMATION DES XYLENES DANS LE NITROBENZENE

$t^\circ \text{C}$	AlCl_3 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Br_2 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	<i>p</i> -xylène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	k_3 $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$	k_2^* $\text{L} \cdot \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/(\text{AlCl}_3)_i$ $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
0	0.80	0.40	0.80	$167 \cdot 10^{-4}$	$77 \cdot 10^{-4}$	$97 \cdot 10^{-4}$
0	0.83	0.42	0.42	$150 \cdot 10^{-4}$	$75 \cdot 10^{-4}$	$90 \cdot 10^{-4}$
0	0.87	0.44	0.17	$161 \cdot 10^{-4}$	$97 \cdot 10^{-4}$	$111 \cdot 10^{-4}$
0	0.68	0.44	0.09	$175 \cdot 10^{-4}$	$123 \cdot 10^{-4}$	$183 \cdot 10^{-4}$
0	0.65	0.44	0.44	$183 \cdot 10^{-4}$	$61 \cdot 10^{-4}$	$95 \cdot 10^{-4}$
0	0.83	0.42	0.42	$150 \cdot 10^{-4}$	$75 \cdot 10^{-4}$	$90 \cdot 10^{-4}$
0	0.43	0.21	0.43	$70 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	$70 \cdot 10^{-4}$
0	0.34	0.16	0.43	$45 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$
0	0.18	0.09	0.44	$23 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$33 \cdot 10^{-4}$
30	0.81	0.42	0.41	$1533 \cdot 10^{-4}$	$850 \cdot 10^{-4}$	$1050 \cdot 10^{-4}$
$t^\circ \text{C}$	AlCl_3 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Br_2 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	<i>o</i> -xylène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	k_3 $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$	k_2^* $\text{L} \cdot \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/(\text{AlCl}_3)_i$ $\text{L}^2\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
0	0.79	0.40	0.79	$183 \cdot 10^{-4}$	$101 \cdot 10^{-4}$	$128 \cdot 10^{-4}$
0	0.65	0.46	0.46	$267 \cdot 10^{-4}$	$81 \cdot 10^{-4}$	$125 \cdot 10^{-4}$
0	0.87	0.44	0.20	$275 \cdot 10^{-4}$	$140 \cdot 10^{-4}$	$160 \cdot 10^{-4}$
0	0.67	0.44	0.09	$300 \cdot 10^{-4}$	$167 \cdot 10^{-4}$	$250 \cdot 10^{-4}$
0	0.63	0.42	0.63	$267 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-4}$	$115 \cdot 10^{-4}$
0	0.83	0.41	0.41	$200 \cdot 10^{-4}$	$101 \cdot 10^{-4}$	$121 \cdot 10^{-4}$
0	0.46	0.23	0.46	$98 \cdot 10^{-4}$	$67 \cdot 10^{-4}$	$123 \cdot 10^{-4}$
0	0.32	0.18	0.40	$66 \cdot 10^{-4}$	$33 \cdot 10^{-4}$	$103 \cdot 10^{-4}$
30	0.62	0.43	0.43	$2166 \cdot 10^{-4}$	$733 \cdot 10^{-4}$	$1183 \cdot 10^{-4}$

mésitylène $k_2/(AlCl_3)_i \gg 250000 \cdot 10^{-4}$

Sans tenir compte du *m*-xylène et du mésitylène pour lesquels nous indiquons seulement l'ordre de grandeur des constantes de vitesse et pour lesquels aussi la bromation sans catalyseur est aussi rapide que celle avec $AlCl_3$, nous sommes amenés à faire quelques remarques sur la bromation de l'*o* et du *p*-xylène.

En fait, en considérant le Tableau 5, nous pouvons dire que nous n'avons pas déterminé l'équation de vitesse de ces réactions avec les seules expériences faites.

Il est cependant nécessaire de souligner que l'ordre partiel par rapport à l'aromatique n'est pas 1 et que celui par rapport à l'agent bromant semble très complexe. L'équation de vitesse est donc différente de celle trouvée pour le benzène.

(2) *Cinétiques directes de chloration.* Nous n'avons pas effectué de cinétiques directes dans le nitrométhane car la réaction de chloration du toluène dans ce solvant est instantanée et ne permet donc pas de mesure de constante.

Nous avons donc fait une étude de la chloration dans le nitrobenzène seulement et en nous limitant aux deux aromatiques les moins réactifs c'est-à-dire le benzène et le toluène.

(a) Chloration du benzène dans le nitrobenzène. Les résultats à 30° sont représentés dans le tableau 6.

TABLEAU 6. CHLORATION DU BENZENE DANS LE NITROBENZENE

$AlCl_3$ $M \cdot l^{-1}$	Cl_2 $M \cdot l^{-1}$	Benzène $M \cdot l^{-1}$	k_2 $L \cdot M^{-1}s^{-1}$	$k_2/(AlCl_3)_i$ $L^2M^{-2}s^{-1}$
0.94	0.45	0.45	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.45	0.45	0.45	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.09	0.45	0.45	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.45	0.85	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.45	0.45	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.45	0.09	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.22	0.45	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$
0.85	0.09	0.45	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$

L'équation de vitesse semble être la même que celle de bromation.

$$v = k(AlCl_3)_i(Cl_2)(\text{benzène}) \text{ et } k = 4.8 \cdot 10^{-4} L^2M^{-2}s^{-1}$$

Notons cependant qu'à faibles concentrations en $AlCl_3$, la valeur correspondante ne correspond pas à l'équation proposée.

Nous avons de même déterminé la constante de vitesse de chloration du benzène à 40° et à 20°, (cf Partie Expérimentale).

L'application de la loi d'Arrhénius nous permet de déterminer la valeur de la constante de chloration du benzène dans le nitrobenzène à 15° et à par extrapolation, respectivement $k = 2.1 \cdot 10^{-4}$ et $0.9 \cdot 10^{-4}$.

(b) Chloration du toluène dans le nitrobenzène. Nous avons effectué l'étude cinétique de la réaction à 0°, les résultats sont représentés dans le Tableau 7.

Il semble que dans ce cas, l'équation de vitesse soit différente. La constante de vitesse d'ordre 2 est constante dans un intervalle de concentrations plus étendu que

$k_2/(AlCl_3)_i$ mais à forte concentration en toluène et à faible concentration en chlore, l'équation n'est plus vérifiée.

$$k_{ex} = 153 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

pour une concentration en toluène comprise entre 0.08 et 0.80 M . l⁻¹

une concentration en chlore différant peu de 0.40 M . l⁻¹

une concentration en AlCl₃ comprise entre 0.09 et 0.90 M . l⁻¹

TABLEAU 7. CHLORATION DU TOLUENE DANS LE NITROBENZENE

AlCl ₃ M . l ⁻¹	Cl ₂ M . l ⁻¹	Toluène M . l ⁻¹	k_2 . M ⁻¹ s ⁻¹	$k_2/(AlCl_3)_i$ L ² M ⁻² s ⁻¹
0.09	0.46	0.46	1509 . 10 ⁻⁴	1667 . 10 ⁻⁴
0.22	0.46	0.46	141 . 10 ⁻⁴	667 . 10 ⁻⁴
0.47	0.46	0.46	145 . 10 ⁻⁴	300 . 10 ⁻⁴
0.88	0.46	0.46	161 . 10 ⁻⁴	183 . 10 ⁻⁴
0.88	0.46	0.09	153 . 10 ⁻⁴	167 . 10 ⁻⁴
0.88	0.46	0.46	161 . 10 ⁻⁴	183 . 10 ⁻⁴
0.88	0.46	0.85	200 . 10 ⁻⁴	250 . 10 ⁻⁴
0.88	0.46	0.46	161 . 10 ⁻⁴	183 . 10 ⁻⁴
0.88	0.08	0.46	716 . 10 ⁻⁴	816 . 10 ⁻⁴

Il semble que l'ordre par rapport au toluène soit égal à 1 mais que l'ordre par rapport à l'agent chlorant soit moins bien déterminé. Notons de plus que la chloration du toluène à 0° dans le nitrobenzène sans catalyseur s'effectue facilement et que l'équation de vitesse semble être d'ordre 2.

$$k_2 \sim 16 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A 15°, la chloration du toluène est rapide: 85% de la réaction a déjà eu lieu en 5 minutes, la valeur de la constante trouvée pour cette température est $k_2 = 355 \cdot 10^{-4}$ (cf partie expérimentale).

Etant donné la vitesse élevée des réactions, il nous a été impossible d'étudier les réactions de chloration du benzène et du toluène dans le nitrométhane, ni évidemment les réactions de chloration des xylènes.

III—Cinétiques concurrentes

Après avoir effectué les mesures de constantes de vitesse de bromation et de chloration directes, nous avons fait une série de mesures compétitives ce qui nous a permis de comparer les résultats obtenus par l'une ou l'autre méthode.

Il faut bien souligner que, pour pouvoir comparer des résultats, il faut être dans des conditions expérimentales voisines, ceci nécessite de se placer dans des zones de concentrations en réactifs bien déterminées, proches des conditions des cinétiques directes.

Remarquons d'autre part qu'un milieu contenant plus de 1/10 de mole d'aromatique pour 1 mole de solvant est un milieu déjà concentré en aromatique et qu'à ce moment-là les conditions ne sont plus cinétiques.

Dans chaque tableau représenté maintenant, nous allons donner les valeurs trouvées successivement pour :

- (a) des conditions les plus proches possibles des conditions cinétiques,
 (b) des conditions où le milieu est concentré en aromatiques,
 (c) des conditions voisines de celles de OIAH mais avec AlCl_3 comme catalyseur.
 (1) Bromations compétitives du benzène et du toluène dans le nitrobenzène et le nitrométhane à 30° .

TABLEAU 8

Solvant nitrobenzène	AlCl_3 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Br_2 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Benzène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Toluène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	$k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}}$
a	0.45	0.22	0.45	0.22	30
a	0.80	0.40	0.40	0.40	31
a	0.80	0.40	0.48	0.32	30
b	0.80	0.40	0.80	0.23	29
b	0.80	0.40	0.80	0.30	28
b	0.80	0.40	0.40	2.00	24
b	0.80	0.40	2.00	0.40	24
c	0.50	0.25	1.25	1.25	10

Solvant nitrométhane	AlCl_3 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Br_2 $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Benzène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	Toluène $\text{M} \cdot \text{l}^{-1}$	$k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}}$
a	1.33	0.66	0.65	0.65	21
b	1.33	0.66	0.65	1.30	13
b	1.33	0.66	1.30	0.65	16
c	0.72	0.36	1.85	1.85	10

Dans tous les cas où l'équation de vitesse est valable, il a été vérifié que le rapport des constantes de vitesse est indépendant du temps de réaction.

(2) Bromations compétitives du toluène et des xylènes dans le nitrobenzène.

(3) Chlorations compétitives du benzène et du toluène dans le nitrobenzène à 15° .

Expérimentalement les chlorations compétitives sont délicates à effectuer et ne sont faites qu'avec une très grosse imprécision. La différence trop importante de réactivité entre les deux aromatiques explique ce phénomène. Le rapport $k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}}$ dans le nitrobenzène à 0° est le seul qui ait pu être étudié. Les autres réactivités relatives ne peuvent être considérées à cause de la trop grande vitesse des réactions.

DISCUSSION DES RESULTATS

Les vitesses relatives de bromation et de chloration figurent dans le Tableau 11.

Les résultats obtenus sont très différents de ceux rapportés par OIAH *et al.* Ils ne peuvent être directement comparés puisque les conditions expérimentales sont différentes, nous avons vu en effet que les bromations catalysées par FeCl_3 étaient beaucoup plus rapides que celles catalysées par AlCl_3 . Cependant, nos résultats permettent de penser que la bromation et la chloration catalysées par AlCl_3 impliquent la forma-

TABLEAU 9

t °C	Conditions	AlCl_3 M. l^{-1}	Br_2 M. l^{-1}	Toluène M. l^{-1}	p -xylène M. l^{-1}	$k_{p\text{-xylène}}/k_{\text{toluène}}$
0	a	0.80	0.40	0.40	0.40	8.3
0	b	0.80	0.40	1.70	0.34	4.7
0	b	0.80	0.40	0.33	1.66	19.7
0	c	0.50	0.25	1.25	1.25	18
30	a	0.80	0.40	0.40	0.40	6.1
30	b	0.80	0.40	2.00	0.40	2.2
30	b	0.80	0.40	0.40	2.00	9.6
t °C	Conditions	AlCl_3 M. l^{-1}	Br_2 M. l^{-1}	o -xylène M. l^{-1}	p -xylène M. l^{-1}	$k_{o\text{-xylène}}/k_{p\text{-xylène}}$
0	a	0.44	0.22	0.22	0.22	1.1
0	a	0.80	0.40	0.40	0.40	1.2
0	b	0.80	0.40	1.67	0.33	1.5
0	b	0.80	0.40	0.33	1.67	1.0
0	c	0.50	0.25	1.22	1.22	1.5
30	a	0.80	0.40	0.40	0.40	1.1
30	b	0.80	0.40	0.40	2.00	1.0
30	b	0.80	0.40	2.00	0.40	1.5
t °C	Conditions	AlCl_3 M. l^{-1}	Br_2 M. l^{-1}	o -xylène M. l^{-1}	m -xylène M. l^{-1}	$k_{m\text{-xylène}}/k_{o\text{-xylène}}$
0	a	0.80	0.40	0.40	0.40	31
0	b	0.80	0.40	2.00	0.40	10
0	c	0.48	0.24	1.21	1.21	6.3

TABLEAU 10

Conditions	AlCl_3 M. l^{-1}	Cl_2 M. l^{-1}	Benzène M. l^{-1}	Toluène M. l^{-1}	$k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}}$
a	0.80	0.40	0.40	0.40	170
b	0.80	0.40	2.00	0.40	160
c	0.51	0.25	1.28	1.28	190

TABLEAU 11. REACTIVITE RELATIVE DES AROMATIQUES DANS LA BROMATION ET LA CHLORATION CATALYSEES PAR AlCl_3 —COMPARAISON AVEC LA STABILITE RELATIVE DES COMPLEXES π ET σ

Aromatiques	Bromations		Stabilité complexes(1)		Chlorations dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	
	dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	dans CH_3NO_2	$\sigma(\text{HF} \cdot \text{BF}_3)$	$\pi(\text{ClH})$		
	0°	30°	30°	25°	0°	15°
Benzène	1	1	1	1	1	1
Toluène	100	36	25		168	158
<i>p</i> -Xylène	500	206		100		
<i>o</i> -Xylène	672	232		200		
<i>m</i> -Xylène	> 7500			2000		
Mésitylène	> 1.4 · 10 ⁶			2.8 · 10 ⁵		

tion d'un complexe σ au cours de l'étape lente. Nous retrouvons en effet une réactivité relative voisine de celle rapportée par Brown et Brady¹ pour la stabilité des complexes σ . Elle est de plus très différente de celle qui correspond à l'ordre de stabilité des complexes π (Tableau 11). En outre, on retrouve la séquence caractéristique des complexes σ (1):



Ces résultats montrent donc que pour cet exemple d'halogénéation, la formation du complexe π n'intervient pas dans l'étape lente du processus.

Notons cependant que seules les valeurs relatives au toluène et au benzène correspondent à de véritables constantes de vitesse. Pour les xylènes et le mésitylène nous possédons seulement un ordre de grandeur de la constante de vitesse, puisque l'équation n'a pu être déterminée. Néanmoins, on peut considérer qu'en première approximation cet ordre de grandeur n'est valable que pour fixer les idées puisque les réactivités relatives ainsi déterminées se retrouvent approximativement par méthode concurrente (cf Tableau 12).

TABLEAU 12. REACTIVITES RELATIVES DE BROMATION DES XYLENES DETERMINEES PAR CINETIQUE DIRECTE ET CINETIQUE CONCURRENTE

	$\frac{k_{p\text{-xylène}}}{k_{\text{toluène}}}$		$\frac{k_{o\text{-xylène}}}{k_{p\text{-xylène}}}$		$\frac{k_{m\text{-xylène}}}{k_{o\text{-xylène}}}$
	0°	30°	0°	30°	30°
Méthodes concurrentes	8.3	6.1	1.1	1.1	31
Méthodes directes	5.0	5.7	1.3	1.1	> 11

Pour effectuer cette comparaison, nous avons choisi la valeur des constantes trouvées pour des concentrations en réactifs égales à celles utilisées dans le cas des méthodes concurrentes: $\text{AlCl}_3 = 0.8$, $\text{Br}_2 = 0.4$, $\text{ArH} = 0.4 \text{ M}$.⁻¹ (cf Tableau 4 et 5).

Nous nous proposons maintenant de comparer les résultats obtenus par cinétiques directes et par réactions concurrentes de manière à justifier les écarts obtenus et à expliquer les sources d'erreurs. Ces résultats se classent en trois catégories.

(1) Bromations du benzène et du toluène dans le nitrobenzène et le nitrométhane à 30°.

TABLEAU 13. COMPARAISON DU RAPPORT $k_{\text{toluène}}/k_{\text{benzène}}$ DÉTERMINÉ PAR LES DEUX MÉTHODES CINÉTIQUES

	Solvant nitrobenzène		Solvant nitrométhane	
	Méthode directe	Méthode concurrente	Méthode directe	Méthode concurrente
$\frac{k_{\text{toluène}}}{k_{\text{benzène}}}$	36	30	25	21

Dans ce cas il y a concordance des résultats.

Les mesures faites par méthode concurrente dans le nitrobenzène indiquent (cf Tableau 8) que le rapport k_t/k_b est indépendant des concentrations initiales en aromatiques à l'intérieur de l'intervalle de concentrations où les équations de vitesse directes sont vérifiées. De plus, ce rapport est indépendant du temps. Nous sommes ici dans un cas où les équations de vitesse sont parfaitement définies et identifiées pour le benzène et le toluène. Nous nous trouvons donc dans les conditions d'application de la relation (1).

Un point important reste cependant à considérer. Nous avons noté que le rapport k_t/k_b décroissait lorsque la concentration en aromatique devenait importante dans le milieu (cf Tableau 8). Ceci résulte du fait que l'élévation de la concentration en aromatique modifie l'équation de vitesse de la réaction (Tableaux 2 et 3) ce qui se traduit par une valeur différente de la constante de vitesse. Ceci permet peut-être d'expliquer les faibles rapports k_t/k_b obtenus par Olah : cet auteur travaille en milieu aromatique très concentré (dans le nitrobenzène $1.25 \text{ M} \cdot 1^{-1}$, dans le nitrométhane $1.85 \text{ M} \cdot 1^{-1}$ de chacun des aromatiques). En opérant avec les mêmes concentrations, on observe une variation de 30 à 10 dans le nitrobenzène et de 21 à 10 dans le nitrométhane. Nous avons montré de plus que même dans le cas du benzène l'équation de vitesse n'était plus valable en solvant nitrométhane, aux concentrations en aromatique supérieures à 1.4 mole/litre (cf Tableau 2). Pour le toluène en solvant nitrobenzène, la limite se situe à 0.8 mole/litre (cf Tableau 3).

(2) Chlorations du benzène et du toluène dans le nitrobenzène à 15°. Par méthode concurrente, $k_t/k_b = 170$ et par méthode directe $k_t/k_b = 158$. Dans le domaine de validité des équations de vitesse directe, le rapport k_t/k_b est indépendant des concentrations initiales en aromatiques. Il faut noter toutefois que les résultats des méthodes concurrentes sont entachés d'une grosse incertitude du fait des grosses difficultés expérimentales des mesures.

De plus, nous avons défini l'équation de vitesse pour la chloration du benzène dans le nitrobenzène dans un large domaine de concentrations.

$$v = k_b (\text{AlCl}_3)_i (\text{Cl}_2) (\text{Benzène}).$$

Il n'en est pas de même pour le toluène dont l'équation de vitesse est différente de celle du benzène.

$$v = k_t^* (\text{Cl}_2) (\text{toluène}) \text{ si } \text{AlCl}_3 \text{ est en excès par rapport à } \text{Cl}_2.$$

Si nous reprenons le schéma général des cinétiques concurrentes, on trouve que le rapport k_t/k_b s'exprime, dans ce cas, par la relation (2).

$$\frac{k_t}{k_b} = \frac{\log \frac{c}{c-z}}{\log \frac{b}{b-y}} \cdot (\text{AlCl}_3)_t \quad (2)$$

Dans le cas de la chloration, le rapport des constantes de vitesse mesuré par méthodes concurrentes a été calculé au moyen de la relation (1), soit :

$$\frac{\log \frac{c}{c-z}}{\log \frac{b}{b-y}} = 170$$

En effectuant la correction apportée par la formule (2) dans laquelle $(\text{AlCl}_3)_t = 0.80 \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$, nous obtenons $k_t/k_b = 156$ valeur comparable à la valeur obtenue par cinétiques directes soit 158.

(3) *Bromations des xylènes dans le nitrobenzène.* Les deux faits essentiels observés dans ce cas là sont, d'une part, l'absence d'équation de vitesse simple pour la bromation des xylènes (cf Tableau 5) et d'autre part la variation des rapports k/k_1 en fonction des concentrations initiales en réactifs, dans les cinétiques concurrentes (cf Tableau 9).

Nous avons vu qu'il n'a pas été possible de déterminer l'équation de vitesse de la bromation des xylènes, l'ordre par rapport à l'agent d'halogénéation est complexe et celui correspondant à l'aromatique est différent de 1. Dans ces conditions, il est bien évident que la relation (1) ne s'applique plus. Ceci se traduit donc dans les mesures concurrentes par la variation du rapport k/k' en fonction de la concentration initiale en réactifs.

En définitive, l'emploi de AlCl_3 comme catalyseur et du nitrobenzène ou du nitrométhane comme solvants nous a permis d'opérer dans des conditions rigoureusement cinétiques.

Les résultats se recoupent par les deux méthodes dans les cas où les équations de vitesse sont bien définies (benzène et toluène), à condition d'effectuer les mesures dans des domaines de concentration en aromatique pour lesquels l'équation de vitesse reste vérifiée.

Il faut bien souligner que la méthode des cinétiques concurrentes est très commode pour déterminer les réactivités relatives d'une série de composés, cependant les conditions d'application de la formule (1) sont limitées par deux conditions essentielles :

- 1—les réactions doivent être sous contrôle cinétique,
- 2—l'ordre partiel par rapport à l'agent attaquant doit être le même pour les deux réactifs en compétition et l'ordre partiel par rapport à ces deux réactifs doit être égal à l'unité.

Le contrôle cinétique impose aux réactions de n'être pas trop rapides ce qui limite la méthode. De plus, la deuxième condition impose également une limite puisqu'il est nécessaire que l'équation de vitesse soit la même pour tous les substrats étudiés. Or, si l'on prend par exemple, le cas des réactions de substitution électrophile en

série aromatique, il n'est pas obligatoire d'observer la même équation de vitesse pour tous les aromatiques,³⁵ ce qui rend la méthode quelque peu aléatoire. Dans notre travail, ce cas s'est, par exemple, présenté lors de la détermination des vitesses relatives de bromation des xylènes par rapport au benzène. On retrouve le même phénomène dans le cas de la nitration dans les solvants organiques³⁵ et dans le cas de l'acylation.²⁹

En conclusion, on peut considérer que le mécanisme proposé par Olah, formation d'un complexe π dans l'étape lente, ne doit pas être généralisé. Ils s'appuie en effet, sur des résultats de cinétiques concurrentes obtenus dans le cas de réactions très rapides (nitration par BF_4NO_2^+ , bromation et chloration catalysées par FeCl_3 , benzylation, etc.) pour lesquelles la possibilité d'un contrôle par le mélange des réactifs ne peut être écarté à priori.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le nitrobenzène et le nitrométhane séchés sur CaCl_2 sont bidistillés. Les aromatiques sont bidistillés et séchés sur sodium. Les chlorures d'aluminium et ferrique sont des produits Schuchardt et utilisés tels quels. le brome est aussi utilisé tel quel. Le chlore en bombe est séché sur H_2SO_4 avant l'emploi.

(1) *Cinétiques directes.* Dans un ballon de 250 ml à 3 turbulures muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, nous versons 0.050 mole d'aromatique dans 0.3 mole de solvant environ. Nous préparons dans un erlen 0.100 mole d' AlCl_3 dissous dans 0.7 mole de solvant et nous y ajoutons 0.050 mole de brome ou de chlore. Nous mettons erlen et ballon en température.

A des temps déterminés, des prises d'essai de 1 ml sont versées dans des erlens contenant 20 ml de soude N dans le cas du nitrobenzène et 20 ml d'eau distillée dans le cas du nitrométhane.

Nous extrayons à l'éther (20 ml mesurés avec précision), nous ajoutons 1 ml d'une solution de *p*-dichlorobenzène (80 g par litre d'éther) utilisé comme étalon interne, et nous séchons sur sulfate de soude.

Analyse des produits. Elle se fait par chromatographie en phase vapeur sur un appareil Aerograph Hy F1 modèle 600 avec détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée (longueur 5 pieds diamètre $\frac{1}{8}$ in), est une colonne remplie avec du SE 30 10% sur chromosorb W acid-washed 60/80. Le débit d'hydrogène est de 20 ml/mn. Les injections sont de 1 μl . Pour le benzène, nous mesurons le bromo ou le chlorobenzène formés: pour les autres aromatiques, nous mesurons les produits qui disparaissent. Les mesures s'effectuent par comparaison avec des solutions étalonnées d'aromatiques préparées dans des conditions analogues aux conditions de la réaction étudiée.

Les constantes de vitesse sont données avec une précision expérimentale de $\pm 5\%$.

Exemple: $k_{\text{benzène}} = (5.1 \pm 0.2) 10^{-4}$ dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ à 30°

Exemple: $k_{\text{benzène}} = (5.1 \pm 0.2) 10^{-4}$ dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ à 30°

$k_{\text{toluène}} = (183 \pm 9) 10^{-4}$ dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ à 30° .

Certaines réactions ont été effectuées avec un excès de brome par rapport à l'aromatique (par exemple: $(\text{Br}_2) = 0.42 \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$ et $(\text{ArH}) = 0.09 \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$). Nous avons vérifié que la formation de dérivé dibromé intervenait uniquement lorsque la transformation était effectuée à plus de 80%.

(2) *Cinétiques concurrentes.* Même principe d'opérations, mais avec le mélange des deux aromatiques.

(3) *Détermination des constantes de vitesse à différentes températures.*

TABLEAU 14. BROMATION DU BENZENE EN SOLVANT NITROBENZENE A $50^\circ, 40^\circ, 30^\circ$ ET 20° —EXTRAPOLATION A 0°

$t^\circ\text{C}$	50	40	30	20	0
T	323	313	303	293	273
$1/T$	$3.095 \cdot 10^{-3}$	$3.195 \cdot 10^{-3}$	$3.300 \cdot 10^{-3}$	$3.413 \cdot 10^{-3}$	$3.663 \cdot 10^{-3}$
k	$33 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$0.18 \cdot 10^{-4}$
$\log k$	$\bar{3}.52$	$\bar{3}.11$	$\bar{4}.71$	$\bar{4}.25$	$\bar{5}.26$

TABLEAU 15. BROMATION DU TOLUENE A 0° EN SOLVANT NITROBENZENE

AlCl ₃ M. l ⁻¹	Br ₂ M. l ⁻¹	Toluène M. l ⁻¹	k ₃ L ² M ⁻² s ⁻¹	k ₂ [#] L. M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ /(AlCl ₃) ₁ L ² M ⁻² s ⁻¹
0.63	0.40	0.63	30. 10 ⁻⁴	10. 10 ⁻⁴	16. 10 ⁻⁴
0.65	0.44	0.44	38. 10 ⁻⁴	13. 10 ⁻⁴	20. 10 ⁻⁴
0.61	0.42	0.61	36. 10 ⁻⁴	11. 10 ⁻⁴	18. 10 ⁻⁴

TABLEAU 16. CHLORATION DU BENZENE A 40° ET 20° EN SOLVANT NITROBENZENE

t °C	Cl ₂ M. l ⁻¹	AlCl ₃ M. l ⁻¹	Benzène M. l ⁻¹	k ₂ /(AlCl ₃) ₁ L ² M ⁻² s ⁻¹
40	0.30	0.83	0.60	7.7. 10 ⁻⁴
40	0.04	0.86	0.43	7.4. 10 ⁻⁴
20	0.42	0.86	0.42	2.8. 10 ⁻⁴
20	0.10	0.80	0.40	2.7. 10 ⁻⁴

TABLEAU 17. CHLORATION DU BENZENE A 40°, 30°, 20° EN SOLVANT NITROBENZENE—EXTRAPOLATION A 15° ET 0°

t °C	T °K	1/T	k _{ex}	log k
40	313	3.195. 10 ⁻³	7.7. 10 ⁻⁴	4.89
30	303	3.300. 10 ⁻³	4.8. 10 ⁻⁴	4.68
20	293	3.413. 10 ⁻³	2.8. 10 ⁻⁴	4.45
15	288	3.472. 10 ⁻³	2.1. 10 ⁻⁴	4.32
0	273	3.663. 10 ⁻³	0.91. 10 ⁻⁴	3.96

TABLEAU 18. CHLORATION DU TOLUENE A 15° EN SOLVANT NITROBENZENE

AlCl ₃ M. l ⁻¹	Cl ₂ M. l ⁻¹	Toluène M. l ⁻¹	k ₂ L. M ⁻¹ s ⁻¹
0.44	0.44	0.44	333. 10 ⁻⁴
0.86	0.40	0.40	350. 10 ⁻⁴
0.40	0.40	0.10	330. 10 ⁻⁴

Remerciements—Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Maurel pour de très fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- H. C. Brown et J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3570 (1952).
- D. A. McCaulay, B. H. Shoemaker et A. P. Lien, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2103 (1950).
- D. A. McCaulay et A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2013 (1951).
- H. C. Brown et H. W. Pearsall, *Ibid.* **74**, 191 (1952).

- ⁵ G. A. Olah, A. E. Pavoth et J. A. Olah, *Ibid.* **80**, 6540 (1958).
- ⁶ G. A. Olah et S. J. Kuhn, *Ibid.* **80**, 6535 (1958).
- ⁷ G. A. Olah, *Abstract of 138th A.C.S. meeting* p. 3p. New York (1960).
- ⁸ G. A. Olah et S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6 41 (1958).
- ⁹ H. C. Brown et L. H. Stock, *Ibid.* **79**, 1421 et 5175 (1957); **81**, 5615 (1959).
- ¹⁰ G. A. Olah, *Organic reaction mechanism* Chem. Soc. Special Publ. n° 19, p. 62 (1964).
- ¹¹ S. J. Kuhn et G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4564–4571 (1961).
- ¹² G. A. Olah, S. J. Kuhn et S. H. Flood, *Ibid.* **83**, 4571–4580 (1961).
- ¹³ G. A. Olah, S. J. Kuhn et S. H. Flood, *Ibid.* **84**, 1688 (1962).
- ¹⁴ G. A. Olah et N. A. Overchuk, *Ibid.* **87**, 5786 (1960).
- ¹⁵ G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood et B. A. Hardie, *Ibid.* **86**, 1039 (1964).
- ¹⁶ G. A. Olah, F. H. Flood, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt et N. A. Overchuk, *Ibid.* **86**, 1046 (1964).
- ¹⁷ G. A. Olah, F. H. Flood et M. E. Moffatt, *Ibid.* **86**, 1060 (1964).
- ¹⁸ G. A. Olah, S. J. Kuhn et B. A. Hardie, *Ibid.* **86**, 1055 (1964).
- ¹⁹ G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood et B. A. Hardie, *Ibid.* **86**, 1044 (1964).
- ²⁰ G. A. Olah, S. H. Flood et M. E. Moffatt, *Ibid.* **86**, 1065 (1964).
- ²¹ G. A. Olah et S. J. Kuhn, *Ibid.* **86**, 1067 (1964).
- ²² G. A. Olah et S. J. Kuhn, *Ibid.* **84**, 3684 (1962).
- ²³ W. S. Tolgyesi, *Canad. J. Chem.* **43**, 343 (1965); C. D. Ritchie et Htain-Win, *J. Org. Chem.* **29**, 3093 (1964); P. Kreienbühl et H. C. H. Zollinger, *Tetrahedron Letters* 1739 (1965).
- ²⁴ G. A. Olah et N. A. Overchuk, *Canad. J. Chem.* **43**, 3279 (1965).
- ²⁵ J. H. Ridd, *Studies on chemical structure and reactivity* p. 152. Methuen, London (1966).
- ²⁶ H. Cerfontain et A. Telder, *Rec. Trav. Chem.* **86**, 377 (1967).
- ²⁷ R. Nakane, T. Oyama et A. Natsubori, *J. Org. Chem.* 275 (1968).
- ²⁸ G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood et B. A. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2203 (1964).
- ²⁹ R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, Résultats non publiés.
- ³⁰ D. Cook, *Canad. J. Chem.* **37**, 48 (1953).
- ³¹ R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Tetrahedron Letters* No. 23, 2759 (1968).
- ³² J. C. Jungers, *Cinétique chimique appliquée* p. 157. Société Edition Technip, Paris (1958).
- ³³ J. C. Jungers, *Cinétique chimique appliquée* p. 151. Institut Français de Pétrole, Paris (1958).
- ³⁴ J. S. Dewar, T. Mole et E. W. T. Warford, *J. Chem. Soc.* 3576 (1906).
- ³⁵ E. D. Hughes, C. K. Ingold et R. I. Reed, *Ibid.* 2400 (1950).