

ETUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'ADDITION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LES HYDROCARBURES ALLÉNIQUES

J.-P. BIANCHINI

Laboratoire de l'Ecole de Chimie, Faculté des Sciences, traverse de la Barasse, 13— Marseille (13e)

et

M. COCORDANO

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, 3, place Victor-Hugo, 13— Marseille (3e)

(Received in France 14 February 1970; Received in the UK for publication 25 March 1970)

Résumé—L'addition de l'acide hypochloreux sur les hydrocarbures alléniques conduit, dans tous les cas, à la fixation de l'atome de chlore sur le carbone central et à celle du groupement OH sur l'atome de carbone le plus substitué. Les cétones α -chlorées qui résulteraient de la fixation inverse ne se forment pas. L'utilisation de la méthode de Hückel permet de rendre compte théoriquement, d'une manière très satisfaisante, de ces résultats.

Abstract—The addition of hypochlorous acid to allenic hydrocarbons leads, in all cases, to the fixation of the Cl atom on the central carbon and to the fixation of the OH group on the more substituted carbon. The α -chloroketones which might be produced by the inverse fixation are not obtained. The utilisation of Hückel's method explains these results theoretically and satisfactorily.

INTRODUCTION

DANS le cadre de notre étude des additions ioniques sur les carbures alléniques, il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'acide hypochloreux après celle des hydracides halogénés.¹ On pouvait prévoir deux types d'attaque; l'une par fixation préliminaire de la partie positive du réactif sur l'atome de carbone central de l'enchaînement allénique, devait conduire à un mélange de chlorhydrines α -éthyléniques isomères; l'autre par addition inverse suivie de transposition cétone—énol, à un mélange de cétones α -chlorées.

Cette réaction n'a été que très peu étudiée: Favorsky² dans le cas de l'allène a obtenu la chlorhydrine tandis que la cétone monochlorée n'était pas mise en évidence. Smirnoff,³ dans le cas du méthyl-3 butadiène-1,2 a isolé les produits résultant de l'attaque de deux molécules d'acide hypochloreux lesquels peuvent être interprétés par réaction sur la chlorhydrine.

Résultats expérimentaux

Afin de préciser ces résultats, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement l'addition de l'acide hypochloreux sur tous les types de carbures alléniques substitués par un ou plusieurs groupements alcoyles.

Cette addition est réalisée à partir de carbure mis en suspension dans de l'eau, sous une atmosphère de gaz carbonique, tandis que l'hypochlorite de calcium est versé en solution aqueuse concentrée. La fixation est très rapide. La fraction organique est recueillie, puis analysée par chromatographie en phase vapeur pour la recherche des

cétones α -chlorées et par distillation pour isoler les chlorhydrines formées. L'identification a été faite par les procédés classiques.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.⁴

Les chlorhydrines primaires des exemples 1 et 2 n'ayant pas été isolées à l'état pur, leur identification a porté sur des mélanges enrichis. Dans les cas n° 3, 4 et 7, il existe des isomères par rapport à la double liaison: nous avons pu en séparer certains (n° 3 et 7) par chromatographie préparative en phase vapeur; dans l'exemple n° 4, c'est un mélange des quatre produits en proportion à peu près équivalente qui se forme. Dans les cas n° 5, 6 et 7, les chlorhydrines résultant de l'attaque sur la première double liaison n'ont pas pu être isolées: leur proportion ne saurait dépasser quelques pourcent.

Les chlorhydrines sont accompagnées d'un peu de carbure qui n'a pas réagi, de dichlorures provenant d'une réaction secondaire, et de produits résultant d'une deuxième addition.

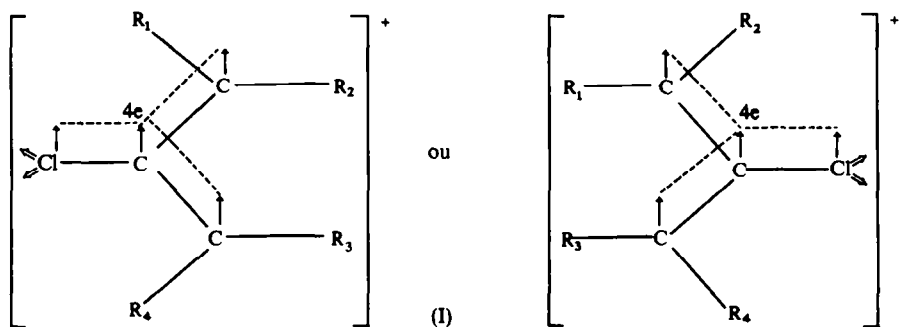
Dans tous les cas, nous avons montré, en chromatographie en phase vapeur, que les cétones α -chlorées ne se trouvaient pas dans le milieu réactionnel: l'introduction du produit susceptible de se former provoque l'apparition d'un pic nouveau sur le chromatogramme.

Interprétation théorique

La réaction se faisant en milieu aqueux est vraisemblablement ionique. L'acide hypochloreux est dissocié en ions Cl^+ et OH^- :

La formation d'un carbanion étant très peu probable, c'est Cl^+ qui attaquera le premier l'hydrocarbure allénique pour donner un carbocation. Deux cas sont possibles:

(1) fixation de Cl^+ sur le carbone sp qui conduit aux isomères intermédiaires suivants:



(2) fixation de Cl^+ sur l'un de carbones sp_2 qui donnerait un carbocation du type:

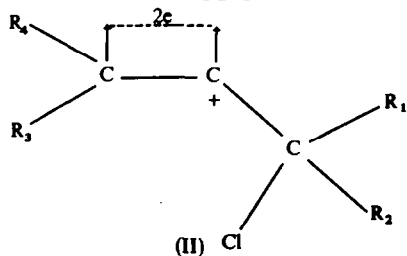


TABLEAU I

Carbure	Rdt %	Chlorhydrines obtenues
1 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	70	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 90 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 10
2 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$	70	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$ 92 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ 8
3 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	60	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 100 $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 50
4 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	60	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 50
5 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	85	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ OH 100
6 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	85	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$ OH CH ₃ 100
7 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	72	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CCl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ OH 100
8 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	63	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ OH 100

Il est bien évident qu'un composé intermédiaire de type (I) est beaucoup plus conjugué et par suite plus stable que celui de type (II). Il est d'ailleurs logique d'envisager une fixation sur le carbone allénique car l'ion Cl^+ , à qui il manque deux électrons, aura besoin de les localiser lors de sa fixation. C'est donc vers l'atome de carbone ayant l'énergie de polarisation négative la plus faible qu'il se dirigera et plus précisément le carbone sp, sur lequel les deux électrons sont pratiquement immédiatement disponibles.

L'ion OH^- se fixera ensuite sur l'atome le plus positif du carbocation intermédiaire I. Pour déterminer la position de cet atome nous avons fait appel à la méthode de Hückel, en adoptant les paramètres suivants.⁵

Intégrales coulombiennes.

α pour tous les atomes de carbone qui sont ici sp_2 ;

$\alpha + n_i \delta \beta$ pour un atome de carbone substitué par n_i groupements alcoyles,

$\alpha + 1.7\beta$ pour l'atome de chlore :

intégrales d'échange :

$\beta(1 + n_i \delta/2)$ entre deux atomes de carbone ;

0.6β entre un atome de carbone et l'atome de chlore.

Plutôt que de calculer la structure électronique de chaque composé de type I, pour les différents hydrocarbures alléniques, il nous a paru beaucoup plus intéressant d'essayer d'obtenir une formule algébrique donnant la valeur des charges des atomes en fonction du nombre de substituants et du paramètre δ^* les caractérisant tous. Pour cela, nous avons utilisé un procédé imaginé par Julg,⁶ qui consiste à traiter δ comme un infiniment petit.

Si l'on pose $x = (\alpha - e)/\beta$, le développement de l'équation séculaire de la théorie de Hückel conduit à un polynôme en x et δ pour un composé substitué.

On a une équation de la forme :

$$f(x, \delta) = 0$$

L'équation séculaire relative au composé non substitué correspondant est alors :

$$f(x, 0) = 0$$

Soit x_0 , une racine simple de cette équation. Si l'on développe $f(x, \delta) = 0$ en série de Taylor, autour de la valeur x_0 , il vient, en posant $x = x_0 + \Delta x_0$

$$f(x_0 + \Delta x_0, 0 + \delta) = f(x_0, 0) + \delta f'_\delta(x_0, 0) + \Delta x_0 f'_x(x_0, 0) = 0$$

en se bornant au premier ordre par rapport aux infiniments petits Δx_0 et δ .

$$\text{Or : } f(x_0, 0 + \delta) = f(x_0, 0) + \delta f'_\delta(x_0, 0) = 0$$

en utilisant la formule de MacLaurin.

Donc :

$$f(x_0 + \Delta x_0, 0 + \delta) = f(x_0 + \Delta x_0, \delta) = f(x_0, \delta) + \Delta x_0 f'_x(x_0, 0) = 0$$

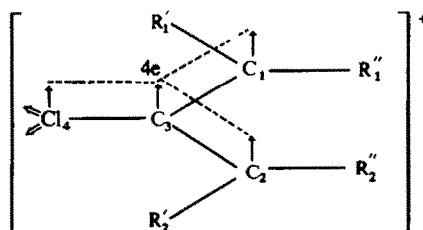
* En toute rigueur, les effets des divers groupements alcoyles ne sont pas égaux, mais ils orientent tous dans le même sens et sont assez faibles, ce qui nous a conduit à adopter, avec une bonne approximation, le même paramètre δ pour les caractériser tous.

soit :

$$\Delta x_0 = - \frac{f(x_0, \delta)}{f'x(x_0, 0)}$$

On peut diviser par $f'x(x_0, 0)$ car nous avons supposé que la racine était simple (donc $f'x(x_0, 0) \neq 0$). Si la racine était double ($f'x(x_0, 0) = 0$) on aurait dû faire intervenir le terme suivant du développement de Taylor: $\frac{1}{2}(\Delta x_0)^2 f''_{xx}(x_0, 0)$.

Si l'on utilise la formule donnant la valeur de Δx_0 et $(1 + \varepsilon)^n = 1 - n\varepsilon$, en se bornant toujours au premier ordre, la résolution de l'équation séculaire, dans le cas du carbocation intermédiaire, le plus général suivant :



(l'atome de chlore étant *cis* ou *trans* par rapport aux divers substituants) conduit, dans l'état fondamental, aux énergies et fonctions d'onde associées suivantes :

$$e_1 = \alpha + (2.040 + 0.159(n_1 + n_2)\delta)\beta$$

$$\varphi_1 = 0.114(2 + 2.371n_1\delta + 0.391n_2\delta)\chi_1 + 0.114(2 + 0.391n_1\delta + 2.371n_2\delta)\chi_2 \\ + 0.466(1 + 0.273(n_1 + n_2)\delta)\chi_3 + 0.823(1 - 0.194(n_1 + n_2)\delta)\chi_4$$

$$e_2 = \alpha + (1.132 + 0.452(n_1 + n_2)\delta)\beta$$

$$\varphi_2 = 0.230(2 + 1.235n_1\delta - 1.531n_2\delta)\chi_1 + 0.230(2 - 1.531n_1\delta + 1.235n_2\delta)\chi_2 \\ + 0.522(1 - 0.366(n_1 + n_2)\delta)\chi_3 - 0.551(1 + 0.431(n_1 + n_2)\delta)\chi_4$$

en appelant n_1 et n_2 , le nombre de substituants alcoyles sur les atomes de carbone 1 et 2.

Ce qui conduit aux charges nettes suivantes.

$$Q_1 = 0.47 - (0.77n_1 - 0.61n_2)\delta$$

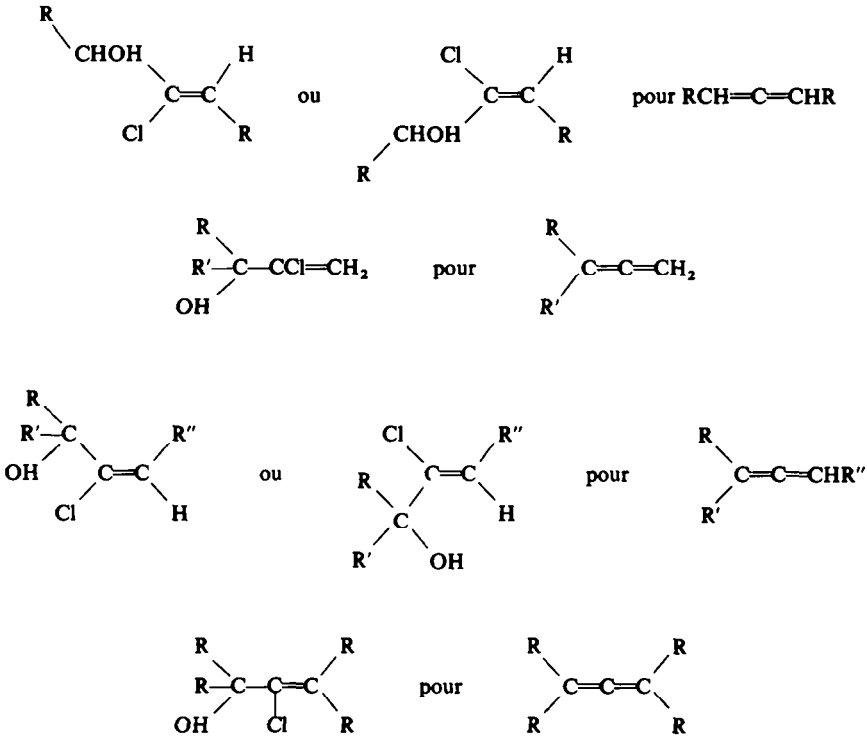
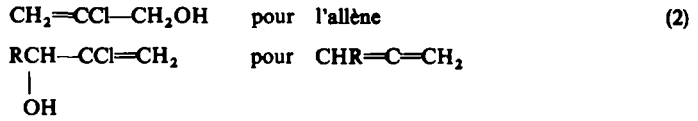
$$Q_2 = 0.47 + (0.61n_1 - 0.77n_2)\delta$$

$$Q_3 = 0.02 + 0.16(n_1 + n_2)\delta$$

$$Q_4 = 0.04$$

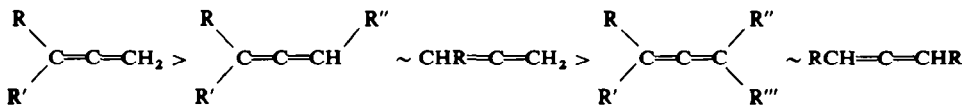
On admet qu'en général, δ est de l'ordre de -0.1 (7). Ceci nous permet d'aboutir au Tableau 2 en remplaçant n_1 et n_2 par leur valeur dans chaque molécule étudiée. Nous y avons de plus porté entre parenthèses, les charges nettes calculées à l'aide d'un ordinateur I.B.M.³⁶⁰⁻⁴⁴ (Méthode standard de Jacobi) pour montrer qu'elles sont quasiment identiques à celles obtenues par notre procédé.

Il résulte de ce tableau que la fixation de l'ion OH^- sur l'atome le plus positif, de chaque cas considéré, conduira principalement aux composés suivants :



Ce sont précisément les composés que l'on obtient expérimentalement. On peut, de plus, prévoir, aux effets stériques près, la facilité de la réaction dans les divers cas, en considérant la valeur de la charge nette portée par l'orbitale de l'atome de carbone n° 1.

On obtient ainsi la gradation suivante.



laquelle est exactement vérifiée si l'on considère les rendements de chaque réaction portés dans le tableau 1.

Nous voyons une fois de plus, sur cet exemple, que la méthode de Hückel conduit à des résultats qualitatifs excellents lorsque les calculs sont effectués sur des composés appartenant à une même famille. Les effets stériques, ne jouant pas, dans ce cas précis un rôle prépondérant, nous avons même pu, ce qui est rare (8) donner une gradation dans les pourcentages des produits obtenus.

TABLEAU 2

Molécules	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
(a) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ $n_1 = 0$ $n_2 = 0$	+0.47 (+0.47)	+0.47 (+0.47)	+0.02 (+0.02)	+0.04 (+0.04)
(b) $\text{RCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ $n_1 = 1$ $n_2 = 0$	+0.55 (+0.55)	+0.41 (+0.41)	+0.00 (+0.01)	+0.04 (+0.04)
(c) $\text{RCH}=\text{C}=\text{CHR}$ (ou R')	+0.49 (+0.49)	+0.49 (+0.49)	-0.01 (-0.01)	+0.04 (0.04)
(d) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} = \text{C} = \text{CH}_2$ $n_1 = 2$ $n_2 = 0$	+0.62 (+0.62)	+0.35 (0.35)	-0.01 (-0.00)	+0.04 (+0.04)
(e) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} = \text{C} = \text{CHR}''$ $n_1 = 2$ $n_2 = 1$	+0.56 (+0.56)	+0.42 (+0.43)	-0.03 (-0.03)	+0.04 (+0.04)
(f) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} = \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{R} \text{ (ou R')} \\ \diagdown \\ \text{R} \text{ (ou R'')} \end{array}$ (ou R')	+0.50 (+0.51)	+0.50 (+0.51)	-0.04 (-0.05)	+0.04 (+0.03)

TABLEAU 3

Formule	Eb ^{°C} _(mmHg)	n _D ^{°C}	d ₄ ^{°C}	R.M. cal. tx.	Microanalyse		
					%C cal. tr.	%H cal. tr.	%Cl cal. tr.
CH ₂ =CCl-CHOH-C ₂ H ₅	49.5-50 (9.5)	1.4602 (21)	1.075 (21)	31.15 30.7	49.80 49.60	7.52 7.24	29.40 31.06
CH ₂ =CCl-CHOH-C ₃ H ₇	47.5-49 (3)	1.4588 (20)	1.038 (20)	35.79 35.40	53.53 53.50	8.24 8.11	26.34 26.35
CH ₃ -CH=CCl-CHOH-CH ₃ (3)	64.5-65 (17)	1.4654 (24)	1.070 (24)	31.15 31.24	49.80 49.91	7.52 7.43	29.40 29.10
CH ₃ -CH=CCl-CHOH-C ₂ H ₅ + CH ₃ -CHOH-CCl=CH-C ₂ H ₅	50-52 (2.5)	1.4635 (25)	1.063 (25)	35.80 34.90	53.53 53.48	8.24 8.14	26.34 26.30
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	47 (20)	1.4541 (20)	1.057 (20)	31.15 31.0	49.80 49.62	7.52 7.45	29.40 29.07

13 M

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	42.5-43 (8)	1-4575 (22)	1-038 (22)	35.80 35.30	53.53 53.62	8.24 8.26	26.34 26.88
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH (pic n}^\circ \text{ 1)} \end{array}$	58-59 (11)	1-4640 (21)	1-048 (21)	35.80 35.40	53.53 53.61	8.24 8.13	26.34 26.68
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH (pic n}^\circ \text{ 2)} \end{array}$	54-55 (11)	1-4659 (23)	1-075 (23)	35.80 35.75	53.53 53.58	8.24 8.19	26.34 26.74
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	34-35 (0.3)	1-4747 (20)	1-053 (20)	40.44 39.4	56.55 56.43	8.75 8.83	23.90 23.75

TABLEAU 4

Nom	Eb _(mmHg) ^{°C}	n _D ^{°C}	d ₄ ^{°C}	R.M. cal.	R.M. exp.	Rd. %
Chloro-1 pentanone-2 (10)	72.4-72.8 (36)	1.4402 (20)	1.070 (20)	30.17	29.8	16%
Chloro-3 pentanone-2 (11)	52.5 (36)	1.4285 (20)	1.029 (20)	30.17	30.10	47%
Chloro-1 hexanone-2 (12)	72-73 (14)	1.4435 (19)	1.038 (19)	34.82	34.40	18%
Chloro-3 hexanone-2	49 (14)	1.4322 (20)	1.004 (20)	34.82	34.80	52%
Chloro-2 pentanone-3 (11)	50 (53)	1.4260 (23)	1.028 (23)	30.17	30.15	70%
Chloro-2 hexanone-3 (13) + Chloro-4 hexanone-3 (14)	54.5-55 (18)	1.4312 (20)	1.002 (20)	34.82	34.75	74%
Chloro-1 méthyl-3 butanone-2 (15)	74.75 (50)	1.4380 (20)	1.068 (20)	30.17	29.8	16%
Chloro-3 méthyl-3 butanone-2 (16)	43-43.5 (50)	1.4205 (20)	1.005 (20)	30.17	30.0	66%
Chloro-1 méthyl-3 pentanone-2 (17)	67.5 (17)	1.4411 (20)	1.035 (20)	34.82	34.0	25%
Chloro-3 méthyl-3 pentanone-2	63.2 (51)	1.4295 (20)	0.999 (20)	34.82	34.6	35%
Chloro-4 méthyl-2 pentanone-3 (18)	69-69.5 (51)	1.4262 (20)	0.991 (20)	34.82	34.8	20%
Chloro-2 méthyl-2 pentanone-3	63-64 (51)	1.4248 (20)	0.985 (20)	34.82	34.8	53.5%
Chloro-2 diméthyl-2,4 pentanone-3 (19)	56.0 (40)	1.4238 (22)	0.962 (22)	39.46	39.4	62%

* Ces deux isomères n'ont pas pu être séparés par distillation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Fixation de l'acide hypochloreux. Une mole de carbure, placée dans un réacteur d'un litre, équipé d'un agitateur, d'une ampoule à verser, d'un thermomètre, est mise en suspension dans 100 cm³ d'eau. L'atmosphère est maintenue saturée en CO₂, tandis que la température est fixée aux environs de +5°. Une demi-mole d'hypochlorite de calcium, en solution environ 1N, obtenue à partir du chlorure de chaux, protégée à la surface par une couche d'huile minérale, est versée goutte à goutte pendant une demi-heure environ.

On agite encore un quart d'heure, la réaction est très rapide: il n'y a plus à ce moment-là d'acide hypochloreux dans la phase aqueuse. On décante, extrait avec plusieurs portions d'éther éthylique, et sèche sur carbonate de potassium. L'éther est chassé et l'on distille en évitant les points chauds. Les pourcentages donnés sont déterminés par pesée des diverses fractions. Les constantes physiques des chlorhydrines obtenues sont groupées dans le Tableau 3.

Préparation des cétones α -chlorées. Les cétones α -chlorées sont préparées par action d'une molécule de chlore, à une température voisine de -20° sur la cétone correspondante. Le milieu réactionnel se colore en jaune par accumulation de chlore, puis celui-ci réagit; l'acide chlorhydrique est éliminé par passage d'un courant d'azote. Le produit est ensuite distillé soigneusement sur une colonne à bande tournante de 50 plateaux théoriques. On obtient en général tous les isomères correspondant à une chloration en α , une petite quantité d'autres cétones chlorées, vraisemblablement en β et des cétones dichlorées qui n'ont pas été isolées. Les constantes physiques sont groupées dans le Tableau 4.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. P. Bianchini et A. Guillemonat, *Bull. Soc. Chim.* 2120 (1968)
- ² A. Favorsky, *Chem. Zentr.* 75, 576 (1904)
- ³ F. Smirnov, *Ibid.* 76, 343 (1905)
- ⁴ J. P. Bianchini, *Thèse Marseille* (1969)
- ⁵ A. Julg et O. Julg, *Exercices de Chimie Quantique, Dunod, Paris* 46 (1967)
- ⁶ *Ibidem*, 97
- ⁷ A. Julg, *Ibid.* 292 (1967)
- ⁸ M. Cocordano, *Bull. Soc. Chim.* 738 (1962)
- ⁹ F. Garzaroli, *Liebigs. Ann.* 223, 160 (1884)
- ¹⁰ P. A. Levene et H. I. Haller, *J. Biol. Chem.* 77, 560 (1928)
- ¹¹ R. Vlado, *Bull. Soc. Chim.* 6, 832 (1891)
- ¹² P. A. Levene et H. I. Haller, *J. Biol. Chem.* 79, 483 (1930)
- ¹³ A. Detoef, *Bull. Soc. Chim.* 31, 173 (1922)
- ¹⁴ E. Blaise, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 145, 49 (1907)
- ¹⁵ R. Justoni, *Chim et Ind.* 24, 197 (1942)
- ¹⁶ P. Delbaere, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 51, 1 (1942)
- ¹⁷ G. T. Newbold et F. S. Spring, *J. Chem. Soc.* 373 (1947)
- ¹⁸ F. Asinger et M. Thiel, *Liebigs Ann.* 634, 131 (1959)
- ¹⁹ G. A. Barbaglia et P. Cucci, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13, 1570 (1880)