

MÉCANISME DE LA C ACYLATION

ÉTUDE CINÉTIQUE DU MÉCANISME DE LA BENZOYLATION DES COMPOSÉS AROMATIQUES CATALYSÉE PAR AlCl_3

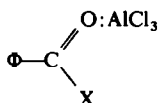
R. CORRIU*, M. DORE† et R. THOMASSIN

(Received in France 14 May 1971; Received in the UK for publication 14 June 1971)

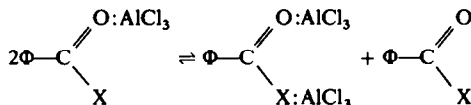
Résumé—L'étude cinétique de la réaction de benzylation des composés aromatiques, catalysée par le chlorure d'aluminium en solvant dichloroéthane, nous a conduit à une équation de vitesse complexe de la forme:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + k_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

L'étude IR de ces solutions acylantes nous a permis, par ailleurs, de mettre en évidence l'existence d'un complexe oxonium:



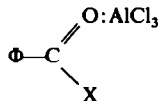
L'ensemble des résultats obtenus peut s'interpréter par l'existence de deux formes de complexes en équilibre, toutes les deux capables d'acyler les aromatiques:



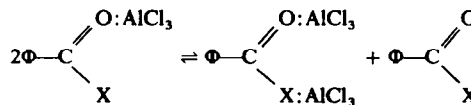
Abstract—The kinetic study of the benzylation reaction of aromatic compounds, as catalysed by aluminium chloride in dichloroethane, has led us to a complex rate expression, expressed as follows:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + k_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

Moreover the IR investigation of the above-mentioned acylating solutions has enabled us to bring out evidence for an oxonium complex:



All the results obtained can be accounted for by the presence of two forms of complexes balancing each other, both being capable of acylating the aromatic compounds:



* Laboratoire associé au CNRS No 82. Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. 34-Montpellier.

† Ce mémoire fait partie de la Thèse de Doctorat es-Sciences Physiques de Monsieur M. Dore (Université de Poitiers. Laboratoire de Chimie VII, Monsieur le Professeur R. Thomassin).

INTRODUCTION

L'ÉTUDE CINÉTIQUE de la réaction d'acylation des composés aromatiques a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux.¹⁻¹⁴ Ces travaux ont mis en évidence la complexité de cette réaction. En particulier, Brown et Jensen¹ ont obtenu des équations de vitesse très différentes suivant le type de catalyseur utilisé.

Nos derniers résultats¹⁴ ont montré qu'en fait, il y avait deux cas limites: celui des acides de Lewis mous comme SbCl_3 et celui des acides de Lewis durs comme AlCl_3 . Les premiers sont très facilement associés aux aromatiques ce qui est la cause de complications importantes de l'équation de vitesse. Par contre, les seconds sont fortement associés aux halogénures d'acide, mais ces associations peuvent être de différents types et conduire également à des équations de vitesse complexes comme le montrent les travaux de Jensen.²

Cet auteur a effectué une revue du mécanisme de l'acylation.¹³ Il a observé, dans le cas du naphthalène, des ordres complexes 2 et 3 qu'il explique par le fait que le complexe σ peut être décomposé lentement par une mole d' AlCl_3 .

Par ailleurs, les études spectroscopiques ont mis en évidence les complexes oxonium. Cependant, dans tous les mécanismes proposés par Jensen, il semble que aussi bien le complexe oxonium que l'ion acylium peuvent rendre compte des résultats expérimentaux. Par contre, dans le cas de l'acétylation, les auteurs ont surtout mis en évidence par spectroscopie l'existence de l'ion acétylium.^{15, 16}

Nous nous sommes donc proposés de reprendre une étude des réactions d'acétylation et de benzylation d'aromatiques simples dans le but de déterminer l'équation de vitesse dans chacun des cas. Nous nous sommes proposés d'appuyer l'étude cinétique par une étude infrarouge dans les solvants utilisés lors de l'étude cinétique.

Dans le premier mémoire, nous allons exposer les études cinétiques et spectroscopiques des réactions de benzylation catalysées par le chlorure d'aluminium.

L'équation de vitesse de la réaction de benzylation est simple dans deux cas seulement:

—d'une part, dans la benzylation du benzène par le chlorure d'aluminium en solvant chlorure de benzoyle.¹ Elle est d'ordre 1 par rapport au catalyseur et d'ordre 1 par rapport à l'aromatique:

$$v = k_2[\text{AlCl}_3][\Phi\text{H}]$$

—d'autre part, dans la benzylation en solvant aromatique, Smeets et Verhulst⁸ ont observé des constantes de vitesse indépendantes des concentrations initiales en réactifs.

Cependant, cette équation de vitesse simple n'est plus valable dès que l'on utilise d'autres solvants comme le dichloroéthane le chlorure de méthylène, l'odichlorobenzène ou le 1-2-4 trichlorobenzène. Dans ce cas, Brown et Jensen² observent que la constante de vitesse d'ordre 2 varie linéairement avec la concentration initiale en complexe acylant; ces auteurs expliquent leurs résultats par une augmentation de la polarité du milieu due à la présence du composé d'addition $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$.

Il est à noter également que Olivier⁵ a observé un ordre global égal à 3 en utilisant un excès de bromure d'aluminium.

Enfin, dans un travail préliminaire,¹⁷ nous avons montré que la technique de dégazage utilisée par Smeets et Verhulst⁸ ne donnait pas des résultats satisfaisants

en solvant dichloroéthane et ne permettait pas d'obtenir une équation de vitesse simple.

RESULTATS

Etude spectroscopique

Nous avons effectué une étude spectroscopique infrarouge comparée des solutions de chlorure de benzoyle dans le dichloroéthane et des solutions de chlorure de benzoyle et de chlorure d'aluminium en quantité équimoléculaire dans le même solvant:

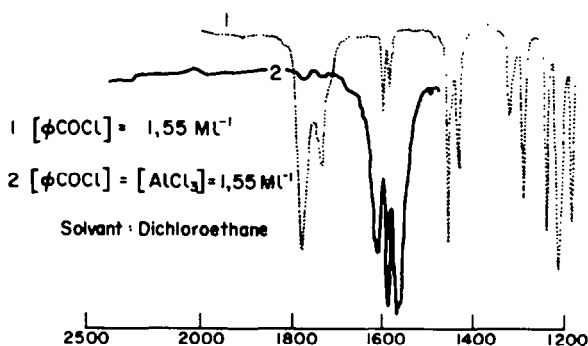


FIG. 1

Cette étude comparée montre la disparition presque totale de la fréquence du carbonyl libre $\nu(\text{>C=O})$ à 1730 et 1775 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles fréquences à 1570 , 1585 et 1610 cm^{-1} . Il est à remarquer que, pour des solutions de même concentration en ΦCOCl et en $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$, le pourcentage de ΦCOCl libre dans le milieu est très faible (inférieur à 5%).

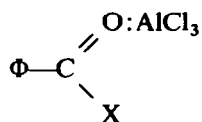
La même étude, faite avec des solutions équimoléculaires de ΦCOBr et $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$, conduit à des résultats analogues; la bande à 1770 cm^{-1} disparaît, tandis qu'apparaît une nouvelle fréquence à 1570 cm^{-1} .

Il nous a alors paru intéressant de refaire cette étude mais avec des concentrations en AlCl_3 supérieures aux concentrations en ΦCOCl et ΦCOBr . Les spectres obtenus montrent dans ce cas la disparition totale de la bande relative au >C=O libre.

L'ensemble de ces résultats montre donc:

—la disparition de la fréquence de vibration du >C=O libre; cette disparition étant totale quand on utilise des excès de AlCl_3 .

—l'apparition de nouvelles fréquences plus basses, vers 1580 cm^{-1} , que nous attribuons, comme Cooke, *et al.*,^{18,19} à la formation d'un complexe oxonium du type:



—l'inexistence d'une bande d'absorption vers $2\cdot200\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des ions ΦCO^+ .

En résumé, cette étude IR montre donc, d'une part, que la quantité de ΦCOX libre est toujours très faible et d'autre part, qu'il ne se forme pas d'ions ΦCO^+ dans le milieu.

Dans ces conditions, la benzoylation des composés aromatiques doit donc s'effectuer très probablement par l'intermédiaire des complexes oxonium.

Etude cinétique de la benzoylation des aromatiques catalysée par le chlorure d'aluminium

Etude cinétique en solvant dichloroéthane. Dans une première série d'expériences, nous avons essayé de déterminer l'équation de vitesse de la benzoylation du benzène, du toluène, du *p*-xylène et de l'*o*-xylène.

Les vitesses de réaction ont été étudiées en dosant la cétone formée par polarographie; nous avons déterminé les constantes de vitesse du 2e et du 3e ordre, k_{Ex_2} et k_{Ex_3} , à partir des équations de vitesse intégrées:

$$v = k_{\text{Ex}_2}[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}]$$

$$v = k_{\text{Ex}_3}[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

Nous avons observé que, pour des concentrations données en $[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]$ et en $[\text{ArH}]$, k_{Ex_2} diminue alors que k_{Ex_3} augmente en fonction du temps (Tableau 1, en expérimentale).

Devant ces variations des constantes de vitesse k_{Ex_2} et k_{Ex_3} en fonction du temps, nous avons alors considéré les constantes relatives au début de la réaction ($k_{\text{Ex}_2}^0$ et $k_{\text{Ex}_3}^0$) et étudié la variation de ces constantes avec la concentration initiale en complexe benzoylant. Cette étude a été faite avec des concentrations en $[\Phi\text{COX}]$ égales à $[\text{AlCl}_3]$. Ces variations sont résumées dans la Fig. 2 et les Tableaux 2 à 9 en expérimentale.

Il est à noter que les constantes $k_{\text{Ex}_2}^0$ et $k_{\text{Ex}_3}^0$ sont indépendantes des concentrations initiales en aromatiques (Tableaux 2 à 9 en expérimentale).

Ces premiers résultats indiquent donc que $k_{\text{Ex}_2}^0$ et $k_{\text{Ex}_3}^0$ sont fonction de la concentration initiale en complexe benzoylant puisque l'on a:

$$k_{\text{Ex}_2}^0 = k_2 + k_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]_0$$

et

$$k_{\text{Ex}_3}^0 = k_3 + \frac{k_2}{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]_0}$$

On obtient les mêmes valeurs pour k_2 et k_3 par les deux modes de détermination.

Nous avons ensuite étudié l'influence du dégazage selon la technique de Smeets et Verhulst,⁸ puis l'influence de HCl dans le milieu avec $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$ comme cette étude avait été faite avec $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$.¹⁷ Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

Ces résultats rapportés aux Tableaux 3 et 5 en partie expérimentale montrent que, comme dans le cas du composé d'addition $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$, la constante $k_{\text{Ex}_2}^0$ ne subit pas de variations notables sous l'influence du dégazage ou de la saturation du milieu en acide chlorhydrique.

Ainsi, l'équation de vitesse:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + k_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}] \quad (I)$$

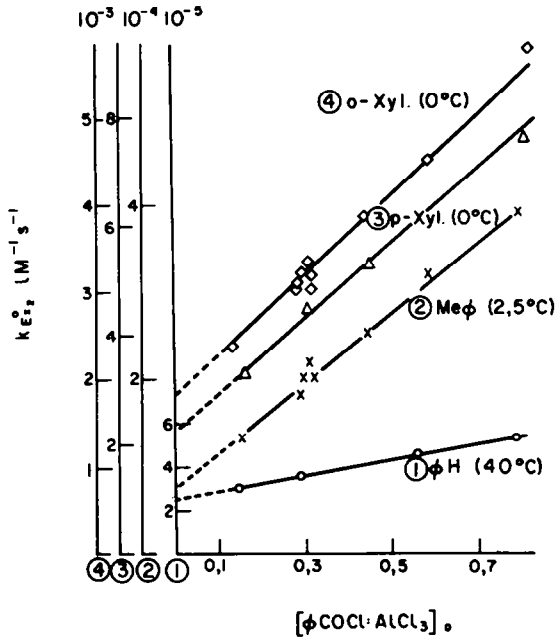


FIG. 2

TABLEAU I. INFLUENCE DU DÉGAZAGE ET DES EXCÈS DE GAZ CHLORHYDRIQUE

Conditions opératoires: { D: Dégazage 120 l h⁻¹
H: Milieu saturé de HCl

ArH	Cond. op.	t°	[ΦCOBr] ml ⁻¹	[AlCl ₃] ml ⁻¹	[ΦCOBr:AlCl ₃] ml ⁻¹	[ArH] ml ⁻¹	k _{Ex2} ⁰ lms ⁻¹
toluène	H	15	0.298	0.298	0.298	0.595	5.3 · 10 ⁻⁴
toluène	H	15	0.565	0.565	0.565	0.565	7.3 · 10 ⁻⁴
toluène	D	15	0.562	0.562	0.562	0.562	7.0 · 10 ⁻⁴
toluène	D	15	0.652	0.652	0.652	0.544	7.8 · 10 ⁻⁴
toluène	D	15	0.745	0.745	0.745	0.532	8.7 · 10 ⁻⁴
o-xylène	H	0	0.126	0.126	0.126	0.314	2.5 · 10 ⁻³
o-xylène	D	0	0.306	0.306	0.306	0.306	3.3 · 10 ⁻³
o-xylène	H	0	0.306	0.306	0.306	0.306	3.3 · 10 ⁻³
o-xylène	D	0	0.419	0.419	0.419	0.117	3.7 · 10 ⁻³
o-xylène	H	0	0.581	0.581	0.581	0.291	4.7 · 10 ⁻³
o-xylène	D	0	0.582	0.582	0.582	0.291	4.5 · 10 ⁻³
o-xylène	D	0	0.777	0.777	0.777	0.555	5.2 · 10 ⁻³
o-xylène	H	0	0.820	0.820	0.820	0.273	5.3 · 10 ⁻³

semble représenter les faits expérimentaux. Nous nous sommes alors attaché à établir la validité de cette équation de vitesse en fonction du temps. En effet, le fait que k_{Ex2}⁰ diminue en fonction du temps, c'est à dire quand [ΦCOX:AlCl₃] diminue, suggère que cette équation cinétique reste valable tout au long de la réaction.

Nous avons alors intégré l'équation I en fonction du temps. Cette équation, du fait de sa détermination, n'est en effet valable qu'en début de réaction.

Si x est la concentration en cétone au temps t ,

a la concentration initiale en $\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3$,

b la concentration initiale en aromatique,

nous avons:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) + k_3(a - x)^2(b - x)$$

ce qui donne par intégration:

$$t = -\frac{1}{k_2(a-b)} \log \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(k_2 + k_3a - k_3b)} \log \frac{b}{b-x} + \frac{k_3}{k_2(k_2 + k_3a - k_3b)} \log \frac{k_2 + k_3a}{k_2 + k_3a - k_3x}$$

Pour une réaction donnée (**a** et **b** connus), nous avons porté dans cette relation **a**, **b**, k_2 et k_3 ; $x = f(t)$ a été ainsi calculée et comparée à la courbe expérimentale.

On observe une très bonne coïncidence entre les deux séries de courbes (*c.f.* partie expérimentale). Ces résultats permettent donc de confirmer l'équation de vitesse établie à partir des concentrations initiales.

Dans le Tableau 2, nous avons rassemblé l'ensemble des valeurs des constantes k_2 et k_3 .

TABLEAU 2.

ArH	t°	$\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$		$\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$	
		k_2 $\text{l m}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_3 $\text{l}^2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	k_2 $\text{l m}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_3 $\text{l}^2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$
ΦH	30			$0.95 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
ΦH	40	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$
ΦH	50			$6.5 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Me}\Phi$	0			$0.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
$\text{Me}\Phi$	2.5	$0.75 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$		
$\text{Me}\Phi$	15	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{Me}\Phi$	30	$11.8 \cdot 10^{-4}$	$23.7 \cdot 10^{-4}$	$10.5 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-4}$
$\text{Me}\Phi$	40			$21.3 \cdot 10^{-4}$	$43.7 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -xyl.	0	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -xyl.	15			$5.8 \cdot 10^{-4}$	$19.3 \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -xyl.	0	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$

La loi d'Arrhénius, appliquée à chacune des constantes k_2 et k_3 , nous a permis de déterminer les valeurs extrapolées à 0° dans la benzoylation du benzène par $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$:

$$k_2 = 3.32 \cdot 10^{-7} \text{ l m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 4.17 \cdot 10^{-7} \text{ l}^2\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs permettent de déterminer l'ordre de réactivité à 0° des différents

aromatiques étudiés dans la benzoylation avec $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$.

$$\frac{k_2\text{Me}\Phi}{k_2\Phi\text{H}} = 210 \quad \frac{k_3\text{Me}\Phi}{k_3\Phi\text{H}} = 430$$

$$\frac{k_2p\text{X}}{k_2\Phi\text{H}} = 512 \quad \frac{k_3p\text{X}}{k_3\Phi\text{H}} = 1,870$$

$$\frac{k_2o\text{X}}{k_2\Phi\text{H}} = 4,820 \quad \frac{k_3o\text{X}}{k_3\Phi\text{H}} = 12,700$$

Etant donné la complexité de cette équation de vitesse en solvant dichloroéthane, nous avons fait une série de mesures en solvant ΦCOCl .

Etude cinétique de la benzoylation en solvant chlorure de benzoyle. Nous avons retrouvé, comme l'ont montré Brown et Jensen¹ dans le cas du toluène, une équation de vitesse simple de la forme:

$$v = k_2[\text{AlCl}_3][\text{ArH}]$$

Les résultats obtenus pour le benzène, le toluène et le *p*-xylène sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. BENZOYLATION DES AROMATIQUES CATALYSÉE PAR AlCl_3 EN SOLVANT ΦCOCl

ArH	t°	$[\text{AlCl}_3]$ m l ⁻¹	$[\text{ArH}]$ m l ⁻¹	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ l m ⁻¹ s ⁻¹
ΦH	50	0.210	0.898	4.5
ΦH	50	0.312	0.312	4.8
ΦH	50	0.633	0.158	4.8
ΦH	50	0.909	0.303	4.5
Me Φ	15	0.318	0.318	23
Me Φ	15	0.298	0.893	24
Me Φ	15	0.621	0.310	23
Me Φ	15	0.658	0.132	22
<i>p</i> -xylène	0	0.186	0.621	8.0
<i>p</i> -xylène	0	0.294	0.882	8.0
<i>p</i> -xylène	0	0.320	0.320	8.8
<i>p</i> -xylène	0	0.468	0.468	7.8
<i>p</i> -xylène	0	0.513	0.192	8.3
<i>pxylène</i>	0	0.915	0.305	7.8
<i>p</i> -xylène	0	0.926	0.185	8.0

Nous avons également fait quelques mesures en solvant mixte chlorure de benzoyle-dichloroéthane. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

Ces résultats montrent que, si pour de faibles excès de ΦCOCl la constante cinétique reste inchangée, elle augmente pour des concentrations plus importantes de ΦCOCl .

L'équation de vitesse étant très simplifiée en solvant chlorure de benzoyle, il nous a paru intéressant d'essayer de déterminer cette équation de vitesse en solvant dichloroéthane avec un excès de chlorure d'aluminium.

TABLEAU 4. BENZOYLATION DU TOLUÈNE À 30°. INFLUENCE DES EXCÈS DE ΦCOCl

$[\text{Me}\Phi]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}]_{\text{Ex}}$ m l^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^3$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$
0.500	0.500	0	2.30
0.500	0.500	0.200	2.30
0.500	0.500	0.410	2.30
0.500	0.500	0.830	2.37
0.500	0.500	1.300	2.50
0.500	0.500	1.960	2.84
0.500	0.500	2.750	3.37
0.500	0.500	3.400	3.89

Etude cinétique de la benzylation en solvant dichloroéthane. Influence des excès de chlorure d'aluminium. Cette étude présente de très grosses difficultés du fait de la faible solubilité du chlorure d'aluminium dans le dichloroéthane. L'étude a été faite sur le benzène, le toluène, le *p*-xylène et l'*o*-xylène avec le chlorure de benzoyle.

Malgré les faibles excès de AlCl_3 , nous avons observé l'ordre 1 par rapport à l'aromatique et l'ordre 2 par rapport au complexe acylant; soit l'équation de vitesse:

$$v = k_{\text{Ex}_2} [\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2 [\text{ArH}]$$

La grande variation de k_{Ex_2} en fonction du temps ne permet plus dans ce cas de déterminer une constante d'ordre 2, même dans la phase initiale de la réaction.

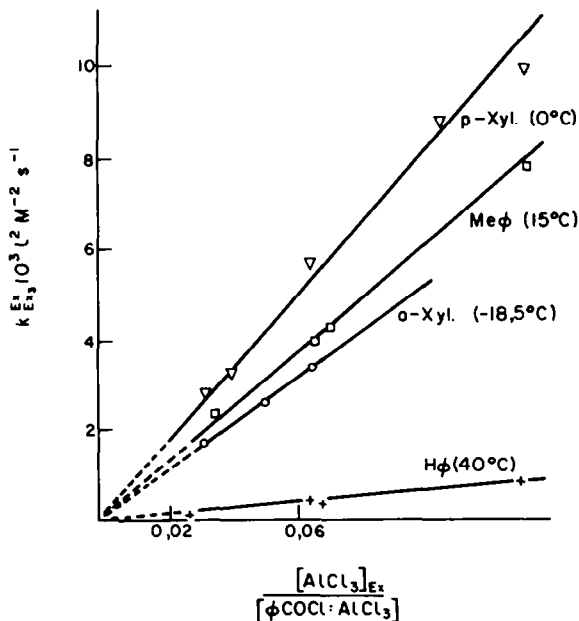


FIG. 3

Cette constante k_{Ex_3} présente deux caractéristiques essentielles:

—elle est stable en fonction du temps,

—elle varie linéairement avec le rapport $\frac{[AlCl_3]_{Ex}}{[\Phi COX:AlCl_3]_0}$

Ces résultats sont résumés dans la Fig. 3 et le Tableau 10 en partie expérimentale.

La constante de vitesse est donc de la forme:

$$k_{Ex_3} = K \frac{[AlCl_3]_{Ex}}{[\Phi COX:AlCl_3]_0}$$

ce qui correspond à l'équation:

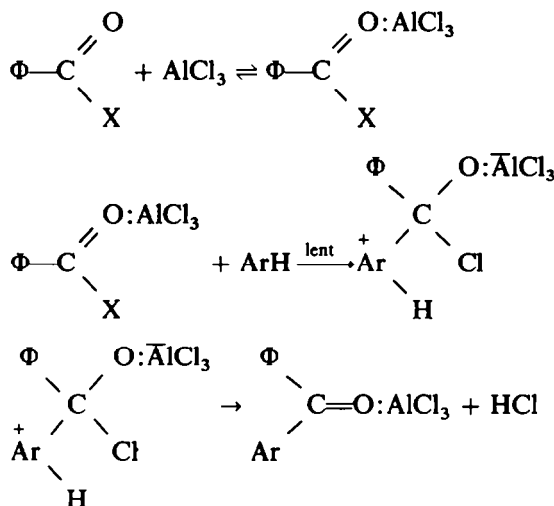
$$v = K \frac{[AlCl_3]_{Ex}}{[\Phi COX:AlCl_3]_0} [\Phi COX:AlCl_3]^2 [ArH]$$

DISCUSSION

Les résultats cinétiques indiquent clairement qu'une solution de chlorure d'aluminium dans le chlorure de benzoyle réagit avec les aromatiques par une réaction de 2e ordre:

$$v = k_2 [AlCl_3] [ArH]$$

Le mécanisme le plus simple qui rende compte des faits expérimentaux est le suivant: il implique l'attaque lente du complexe oxonium $\Phi COX:AlCl_3$ sur l'aromatique σ ,



Examinons maintenant les résultats en solvant dichloroéthane. Nous devons trouver un mécanisme de réaction qui rende compte:

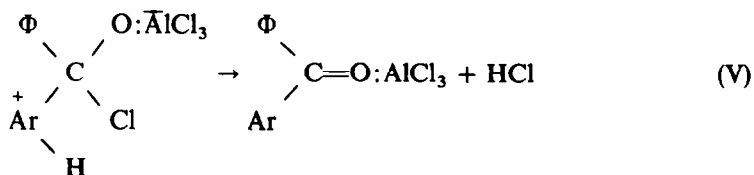
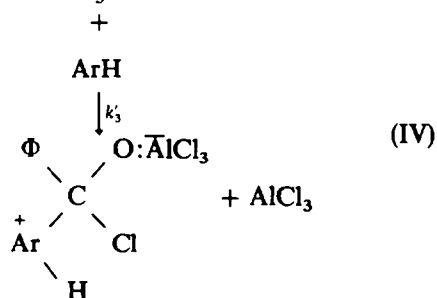
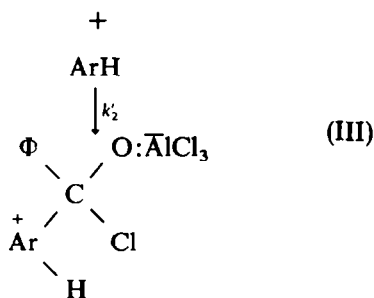
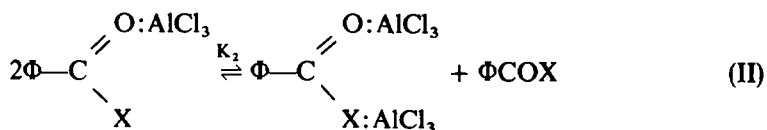
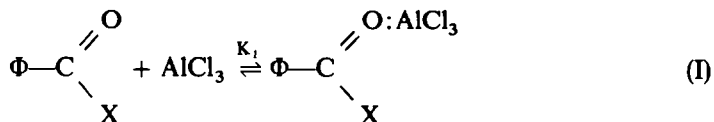
—de l'équation de vitesse valable en fonction du temps et en fonction des concentrations initiales,

—de l'influence des excès de chlorure d'aluminium,

—de l'influence des excès de $\Phi COCl$ ou de $\Phi COBr$.

Nous notons tout d'abord que les mécanismes proposés jusqu'alors ne permettent pas d'expliquer les résultats expérimentaux.

Pour expliquer l'ensemble des résultats nous proposons le mécanisme suivant:



Ce mécanisme comporte deux étapes de formation de la cétone, ce qui permet d'expliquer les 2 composantes de l'équation de vitesse:

$$v = k'_2[\text{PhCOX:AlCl}_3][\text{ArH}] + k'_3[\text{PhCOX:2AlCl}_3][\text{ArH}]$$

Nous faisons l'hypothèse que AlCl_3 reste fixé sur la cétone, ce qui semble justifié par le fait que ce composé se comporte comme un réactif consommé au cours du temps. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des réactions d'acylation du fait de la grande stabilité des complexes formés entre AlCl_3 et les cétones.

Ce mécanisme se trouve étayé par les remarques suivantes: l'étude IR a montré l'existence d'un complexe oxonium, et de plus, pour des quantités équimoléculaires de PhCOCl et d' AlCl_3 , il reste très peu de PhCOCl libre dans le milieu (<5%). Nous avons vu que ceci s'interprétait très bien si l'on considérait l'existence des équilibres (I) et (II), en supposant la constante K_1 grande et la constante K_2 faible. Dans ces

conditions, on peut assimiler la concentration en ΦCOX à l'équilibre, à la concentration courante. Comme

$$[\Phi\text{COX}:2\text{AlCl}_3] = K_2 \frac{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2}{[\Phi\text{COX}]}$$

on a donc:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + \frac{k_3'K_2}{[\Phi\text{COX}]}[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

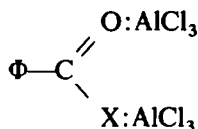
or, nous avons observé expérimentalement:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + k_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]^2[\text{ArH}]$$

ce résultat implique donc une concentration en ΦCOX constante en fonction du temps.

En fait, comme nous l'avons vu, cette quantité de ΦCOX libre est très petite. De plus, dans le cas de quantité équimoléculaire de ΦCOX et d' AlCl_3 , elle est pratiquement constante du fait de la régénération d'une mole de chlorure d'aluminium par mole de cétone formée par la voie IV.

Il est à remarquer également que le fait que K_2 soit petite implique une constante cinétique réelle k_3' très grande; ceci correspond bien à la structure du complexe envisagé:



dans lequel les deux molécules de AlCl_3 contribuent à augmenter la charge de l'atome de carbone.

Comme nous allons le voir maintenant, ce mécanisme a l'avantage de rendre compte des faits expérimentaux et nous allons justifier les résultats obtenus:

- (1) en solvant ΦCOCl ,
- (2) avec des excès de ΦCOBr ou de ΦCOCl ,
- (3) avec des excès de AlCl_3 .

(1) Tout d'abord en solvant ΦCOCl , l'équilibre (II) étant complètement déplacé vers la gauche, seul le complexe 1—1 subsiste et on obtient une équation de vitesse simple:

$$v = k_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}]$$

(2) En présence d'excès de ΦCOX par rapport à AlCl_3 on devrait voir la constante $k_{\text{Ex}_2}^0$ diminuer du fait que le terme k_3 diminue. En fait, l'étude de la réaction de benzoylation en solvant mixte (dichloroéthane chlorure de benzoyle) montre une augmentation de la constante d'ordre 2 avec la proportion de ΦCOCl dans le solvant. Toutefois, il faut noter que, dans certains cas très semblables comme dans la benzoylation catalysée par AlBr_3 en solvant *o*-dichlorobenzène, la courbe $k_{\text{Ex}_2}^0 = f([\Phi\text{COCl}]_{\text{Ex}_2})$ passe par un minimum. Il semblerait donc que nous ayons ici deux effets diamétralement opposés: un effet de masse qui tend à diminuer k_3 et un effet de polarité dû au chlorure de benzoyle libre qui tend au contraire à augmenter la constante globale k_{Ex_2} . Cet

argument est encore confirmé par le fait que un excès de ΦCOCl par rapport à AlCl_3 permet d'obtenir des constantes k_{Ex_2} stables en fonction du temps, ce qui prouve que la quantité de produit formé par la voie IV diminue.

(3) Enfin, en présence d'un excès de AlCl_3 nous observons des cinétiques d'ordre 3; ceci montre que la quantité des produits transformés par la voie IV est prépondérante par rapport à la voie III.

En effet, l'introduction de chlorure d'aluminium en excès par rapport à ΦCOCl va avoir pour effet de déplacer l'équilibre II vers la droite et on aura finalement:



soit:

$$[\Phi\text{COX}:2\text{AlCl}_3] = K_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{AlCl}_3]$$

avec

$$[\text{AlCl}_3] \approx [\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}} - [\Phi\text{COX}:2\text{AlCl}_3]$$

$$[\Phi\text{COX}:2\text{AlCl}_3] = K_3 \frac{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}}{1 + K_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]}$$

L'expression de vitesse devient alors:

$$v = k'_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + \frac{K_3 k'_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}}{1 + K_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]}[\text{ArH}]$$

La constante K_3 est sans doute faible et le produit $K_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]$ négligeable devant l'unité, si bien que nous avons:

$$v = k'_2[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{ArH}] + K_3 k'_3[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3][\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}[\text{ArH}]$$

c'est à dire, en exprimant l'ordre 3:

$$k_{\text{Ex}_3} = \frac{k'_2}{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]} + K_3 k'_3 \frac{[\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}}{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]}$$

Expérimentalement, nous avons trouvé une expression de la forme:

$$k_{\text{Ex}_3} = K \frac{[\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}}{[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]}$$

Il est à noter que la quantité $k'_2/[\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3]$ est toujours très petite devant k_{Ex_3} , ce qui explique que ce terme n'apparaît pas dans nos résultats expérimentaux.

En conclusion, l'ensemble des résultats montre que la complexité des cinétiques d'acylation peut être expliquée par l'intervention de deux complexes oxonium 1—1 et 1—2. Les résultats spectroscopiques et cinétiques n'ont pas établi l'existence d'ion benzoylium dans le milieu.

Tableaux de resultats

TABLEAU 1. VARIATION DE k_{Ex_2} EN FONCTION DU TEMPS

$$[Me\Phi] = 0.320 \text{ m l}^{-1}$$

$$[\Phi COX : AlCl_3] = 0.122 \text{ m l}^{-1}$$

Solvant: Dichloroéthane $t = 30^\circ$

temps mn	x m l^{-1}	$k_{Ex_2} \cdot 10^3$ $\text{l m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2	0.007	1.57
4	0.015	1.63
6	0.021	1.63
10	0.031	1.53
15	0.042	1.50
20	0.051	1.45
30	0.067	1.47
40	0.077	1.40
60	0.091	1.32
90	0.104	1.22
120	0.112	1.15

TABLEAU 2. BENZOYLATION DU BENZÈNE PAR $\Phi COBr : AlCl_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[AlCl_3]$ m l^{-1}	$[\Phi COBr]$ m l^{-1}	$[\Phi COBr : AlCl_3]$ m l^{-1}	$[\Phi H]$ m l^{-1}	$k_{Ex_2}^\circ \cdot 10^5$ $\text{l m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
30	0.121	0.121	0.121	0.297	1.12
30	0.298	0.298	0.298	0.595	1.34
30	0.462	0.462	0.462	0.578	1.55
30	0.578	0.578	0.578	0.289	1.70
30	0.815	0.815	0.815	0.272	2.02
40	0.121	0.121	0.121	0.606	2.83
40	0.239	0.239	0.239	0.599	3.33
40	0.296	0.296	0.296	0.592	3.50
40	0.291	0.291	0.291	0.872	3.33
40	0.307	0.307	0.307	0.307	3.33
40	0.307	0.307	0.307	0.153	3.50
40	0.286	0.571	0.286	0.571	3.50
40	0.462	0.462	0.462	0.578	3.83
40	0.565	0.565	0.565	0.565	4.50
40	0.656	0.656	0.656	0.546	4.67
40	0.757	0.757	0.757	0.540	5.00
50	0.278	0.389	0.278	1.111	8.83
50	0.270	0.540	0.270	1.081	9.00
50	0.267	0.642	0.267	1.070	9.00
50	0.263	0.789	0.263	1.053	9.17
50	0.281	0.281	0.281	0.843	9.00
50	0.412	0.412	0.412	1.099	10.33
50	0.535	0.535	0.535	1.069	11.33
50	0.632	0.632	0.632	1.053	12.33

TABLEAU 3. BENZOYLATION DU TOLUÈNE PAR $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{Me}\Phi]$ ml^{-1}	$k_{\text{EX}_2}^0 \cdot 10^4$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{EX}_2}^0 \cdot 10^9$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
0	0.293	0.293	0.293	0.585	1.25	0.43
0	0.559	0.559	0.559	0.559	1.73	0.31
0	0.798	0.798	0.798	0.532	2.17	0.27
15	0.116	0.116	0.116	1.163	4.00	
15	0.238	0.238	0.238	0.595	4.67	2.17
15	0.306	0.306	0.306	0.306	5.33	1.87
15	0.282	0.282	0.282	1.130	5.17	
15	0.429	0.429	0.429	0.571	6.17	
15	0.535	0.936	0.535	0.535	7.00	
15	0.565	0.678	0.565	0.424	7.17	1.38
15	0.540	0.649	0.540	0.811	6.67	
15	0.833	0.833	0.833	0.555	9.33	
30	0.238	0.238	0.238	0.595	15.30	7.00
30	0.292	0.292	0.292	0.585	17.30	6.50
30	0.428	0.428	0.428	0.571	20.00	5.00
30	0.559	0.559	0.559	0.559	22.50	4.33
30	0.679	0.679	0.679	0.543	25.00	4.00
30	0.798	0.798	0.798	0.532	28.30	3.83
40	0.125	0.125	0.125	0.312	26.7	23.3
40	0.237	0.237	0.237	0.592	31.7	15.0
40	0.555	0.555	0.555	0.555	45.0	9.17
40	0.811	0.811	0.811	0.270	56.7	7.83

TABLEAU 4. BENZOYLATION DU *p*-XYLÈNE PAR $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[p\text{-xyl.}]$ ml^{-1}	$k_{\text{EX}_2} \cdot 10^4$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$
0	0.058	0.058	0.058	1.163	2.33
0	0.184	0.184	0.184	0.614	3.33
0	0.353	0.353	0.353	0.588	5.00
0	0.363	0.363	0.363	0.303	5.17
0	0.331	0.331	0.331	1.105	4.67
0	0.568	0.568	0.568	0.568	6.67
0	0.581	0.581	0.581	0.291	6.83
15	0.123	0.123	0.123	0.613	8.33
15	0.239	0.239	0.239	0.599	10.00
15	0.457	0.457	0.457	0.571	13.00
15	0.511	0.511	0.511	0.568	15.83
15	0.562	0.562	0.562	0.562	17.33
15	0.656	0.656	0.656	0.546	18.33
15	0.851	0.851	0.851	0.532	22.50

TABLEAU 5. BENZOYLATION DE L'*o*-XYLÈNE PAR $\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COBr}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[o\text{-xyl.}]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Ex}_1}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
0	0.126	0.253	0.126	0.316	2.33	11.67
0	0.278	0.278	0.278	1.111	3.00	10.83
0	0.306	0.306	0.306	0.306	3.33	8.10
0	0.581	0.581	0.581	0.291	4.67	7.33
0	0.824	0.824	0.824	0.275	6.00	

TABLEAU 6. BENZOYLATION DU BENZÈNE PAR $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COCl}]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}}^\circ \cdot 10^5$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$
40	0.148	0.148	0.148	0.887	3.00
40	0.289	0.289	0.289	0.867	3.50
40	0.562	0.562	0.562	0.562	4.50
40	0.789	0.789	0.789	0.526	5.17

TABLEAU 7. BENZOYLATION DU TOLUÈNE PAR $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COCl}]$ ml^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{Me}\Phi]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2}^\circ \cdot 10^4$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Ex}_1}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
2.5	0.155	0.155	0.155	0.621	1.33	0.88
2.5	0.292	0.292	0.292	0.292	1.83	
2.5	0.301	0.301	0.301	0.602	2.00	0.62
2.5	0.309	0.309	0.309	0.309	2.17	0.63
2.5	0.318	0.318	0.318	0.095	2.00	
2.5	0.454	0.454	0.454	0.303	2.5	0.53
2.5	0.588	0.588	0.588	0.294	3.17	0.48
2.5	0.801	0.801	0.801	0.437	3.9	
15	0.127	0.127	0.127	0.316	4.17	
15	0.307	0.307	0.307	0.307	5.83	
15	0.581	0.581	0.581	0.290	8.33	
15	0.820	0.820	0.820	0.273	10.67	
30	0.128	0.128	0.128	0.302	15.0	
30	0.303	0.303	0.303	0.303	19.2	
30	0.578	0.578	0.578	0.289	25.0	
30	0.449	0.449	0.449	0.229	21.7	
30	0.706	0.706	0.706	0.282	28.3	
30	0.820	0.820	0.820	0.273	31.7	

TABLEAU 8. BENZOYLATION DU *p*-XYLÈNE PAR $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\textit{p}\text{-xyl.}]$ m l^{-1}	$k_{\text{Ex}_2}^\circ \cdot 10^4$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Ex}_3}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
0	0.159	0.159	0.159	0.318	3.33	2.08
0	0.310	0.310	0.310	0.310	4.5	1.50
0	0.452	0.452	0.452	0.301	5.33	1.22
0	0.820	0.820	0.820	0.273	7.6	0.93

TABLEAU 9. BENZOYLATION DE L'*o*-XYLÈNE PAR $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE

t°	$[\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\textit{o}\text{-xyl.}]$ m l^{-1}	$k_{\text{Ex}_2}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Ex}_3}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
0	0.128	0.128	0.128	0.320	2.40	17.83
0	0.308	0.308	0.308	0.308	3.33	11.33
0	0.279	1.12	0.279	0.279	3.00	11.67
0	0.289	0.867	0.289	0.289	3.10	
0	0.318	0.318	0.318	0.095	3.17	
0	0.316	0.316	0.316	0.158	3.00	
0	0.287	0.287	0.287	0.862	3.00	
0	0.301	0.301	0.301	0.602	3.20	
0	0.446	0.446	0.446	0.298	3.83	7.50
0	0.588	0.588	0.588	0.147	4.50	8.33
0	0.824	0.824	0.824	0.279	5.75	6.66

TABLEAU 10. BENZOYLATION DES AROMATIQUES PAR $\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE. ETUDE DES EXCÈS DE AlCl_3

ArH	t°	$[\text{ArH}]$ m l^{-1}	$[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ m l^{-1}	$[\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}$ m l^{-1}	$\frac{[\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}}{[\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3]}$ m l^{-1}	$k_{\text{Ex}_3}^\circ \cdot 10^3$ $\text{l}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
ΦH	40	0.465	0.465	0.029	0.062	0.41
ΦH	40	0.435	0.815	0.027	0.027	0.15
ΦH	40	0.468	0.468	0.058	0.124	0.75
ΦH	40	0.433	0.811	0.054	0.066	0.35
$\text{Me}\Phi$	15	0.316	0.158	0.032	0.202	12.0
$\text{Me}\Phi$	15	0.296	0.473	0.030	0.063	4.0
$\text{Me}\Phi$	15	0.273	0.820	0.027	0.033	2.4
$\text{Me}\Phi$	15	0.298	0.476	0.060	0.126	7.8
$\text{Me}\Phi$	15	0.275	0.824	0.055	0.067	5.7
<i>p</i> -xyl.	0	0.150	0.482	0.030	0.062	6.3
<i>p</i> -xyl.	0	0.452	0.452	0.028	0.062	5.7
<i>p</i> -xyl.	0	0.833	0.444	0.028	0.063	5.3
<i>p</i> -xyl.	0	0.150	0.479	0.060	0.125	11.7
<i>p</i> -xyl.	0	0.465	0.465	0.058	0.125	9.9
<i>p</i> -xyl.	0	0.829	0.442	0.055	0.125	8.3
<i>p</i> -xyl.	0	0.468	0.468	0.015	0.031	2.8
<i>p</i> -xyl.	0	0.437	0.819	0.027	0.039	3.2
<i>p</i> -xyl.	0	0.497	0.155	0.015	0.10	8.8
<i>o</i> -xyl.	-18.5	0.476	0.476	0.015	0.031	1.7
<i>o</i> -xyl.	-18.5	0.476	0.476	0.030	0.063	3.4
<i>o</i> -xyl.	-18.5	0.440	0.824	0.041	0.049	2.6

Calculs

La détermination de $x = f(t)$ à partir de l'équation de vitesse intégrée:

$$t = -\frac{1}{k_2(a-b)} \operatorname{Log} \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(k_2+k_3a-k_3b)} \operatorname{Log} \frac{b}{b-x} \\ + \frac{k_3}{k_2(k_2+k_3a-k_3b)} \operatorname{Log} \frac{k_2+k_3a}{k_2+k_3a-k_3x}$$

a été faite sur machine IBM, modèle 1, 620.

Le Tableau suivant donne un exemple de correspondance entre $x = f(t)$ expérimentale et calculée:

TABLEAU 11

		$a = [\Phi\text{COCl}:\text{AlCl}_3] = 0.287 \text{ m l}^{-1}$	$k_2 = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ l m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
		$b = [o\text{-xylène}] = 0.862 \text{ m l}^{-1}$	$k_3 = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
temps mn	$x_{\text{Exp.}}$ m l^{-1}	x calcul. m l^{-1}	
2	0.070	0.070	
4	0.115	0.118	
6	0.146	0.152	
8	0.170	0.177	
10	0.189	0.196	
12	0.203	0.210	
15	0.220	0.227	
20	0.239	0.246	
25	0.252	0.258	
30	0.259	0.264	

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des différents réactifs et solvants

Tous les réactifs et solvants sont bidistillés; le chlorure de benzoyle est distillé sous pression réduite. Le dichloroéthane est conservé sur chlorure de calcium et les aromatiques sont conservés sur sodium. Le chlorure d'aluminium est un produit de la société Schuchardt; il est utilisé sans préparation particulière.

Etude spectroscopique IR.

Préparation des solutions des complexes $\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3$. Une quantité connue de AlCl_3 (0.04 mole, par exemple) placée dans un erlenmeyer est recouverte par 50 cm^3 de dichloroéthane. Nous ajoutons alors, une quantité équimoléculaire d'halogénure d'acide (0.04 mole). L'erlenmeyer étant fermé à l'aide d'un bouchon à jupe, nous faisons dissoudre par agitation magnétique.

Mesures. A l'aide d'une seringue rigoureusement sèche, nous prélevons une infime quantité de la solution que nous injectons dans la cellule de mesure qui est immédiatement bouchée.

Les cuves utilisées ont des fenêtres en chlorure d'argent. Nous avons utilisé des épaisseurs de couche de 50μ avec une concentration en complexe de 0.8 m l^{-1} , pour les mesures sur spectrographe Perkin-Elmer, modèle 137 et des épaisseurs de couche de 7μ avec des concentrations de l'ordre de 1.5 m l^{-1} pour les mesures sur spectrographe Perkin-Elmer, modèle 257.

Pour les spectres faits avec des excès de chlorure d'aluminium par rapport à l'halogénure d'acide, la technique opératoire est absolument identique. La totalité de l'halogénure métallique est pesée dès le départ.

Technique générale de la cinétique

Une quantité déterminée de AlCl_3 est introduite dans un ballon à trois tubulures, et recouverte immédiatement de 100 cm^3 de dichloroéthane. Puis, nous ajoutons une quantité connue d'halogénure d'acide. Le

mélange est agité jusqu'à dissolution complète et mis en température dans un bain thermostaté. Parallèlement, nous mettons en température, dans le même bain thermostaté, une quantité connue d'aromatique additionnée de 50 cm³ de dichloroéthane.

Au temps zéro, nous additionnons la solution d'aromatique à la solution du complexe acylant, puis nous effectuons des prélèvements de 1 cm³ en fonction du temps; la réaction étant arrêtée dans le solvant utilisé en polarographie, c'est à dire dans 20 cm³ d'un mélange eau-alcool 20/80 additionné de 5 cm³ de NaOH 10N.

Les cétones sont dosées par polarographie. L'appareil utilisé est un polarecord Metrohm E 261.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ H. C. Brown et F. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2, 291 (1958)
- ² H. C. Brown et F. R. Jensen, *Ibid.* **81**, 3, 303 (1959)
- ³ B. D. Steele, *J. Chem. Soc.* **83**, 1, 470 (1903)
- ⁴ L. F. Martin, F. Pizzolate et L. S. McWaters, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2, 584 (1935)
- ⁵ S. C. J. Olivier, *Rev. Trav. Chim., Pays-Bas*, **37**, 205 (1918)
- ⁶ M. Ulich et G. Heyne, *Z. Phys. Chem.* **22**, 718 (1957)
- ⁷ M. Ulich et P. V. Fragstein, *Ber. Chem. Dtsch. Ges.* **72**, 620 (1939)
- ⁸ F. Smeets et J. Verhulst, *Bull. Soc. Chim. Belges* **63**, 439 (1954)
- ⁹ F. Smeets et J. Verhulst, *Ibid.* **61**, 694 (1962)
- ¹⁰ F. Smeets et J. Verhulst, *Ibid.* **71**, 446 (1962)
- ¹¹ H. C. Brown et F. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3, 039 (1958)
- ¹² B. Menstchukin, *J. Rus. Phys. Chem. Soc.* **45**, 1, 710 (1913)
- ¹³ *Friedel Crafts and Related Reactions* (Edited by G. A. Olah), Vol. III, Part 2. Interscience, New York, N.Y. (1964)
- ¹⁴ R. Corriu et C. Coste, *Bull. Soc. Chim.* **2**, 562 (1967)
- ¹⁵ B. P. Susz et J. J. Wuhrmann, *Helv. Chim. Acta.* **40**, 971 (1957)
- ¹⁶ B. P. Susz et J. J. Wuhrmann, *Ibid.* **40**, 722 (1957)
- ¹⁷ R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Tetrahedron Letters* **23**, 2, 759 (1968)
- ¹⁸ I. Cooke et B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta.* **37**, 1, 273 (1954)
- ¹⁹ B. P. Susz, I. Cooke et Ch. Herschmann, *Ibid.* **37**, 1, 280 (1954)