

MECANISME DE LA C ACYLATION

ETUDE CINETIQUE DU MECANISME DE L'ACÉTYLATION DES COMPOSES AROMATIQUES CATALYSEE PAR AlCl_3

R. CORRIU*, M. DORE† et R. THOMASSIN

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

Résumé—L'étude spectroscopique IR des solutions, dans le dichloroéthane et le chlorure d'acétyle, du système $\text{CH}_3\text{COX}/\text{AlCl}_3$ a montré la coexistence des ions acétylium et d'un complexe oxonium.

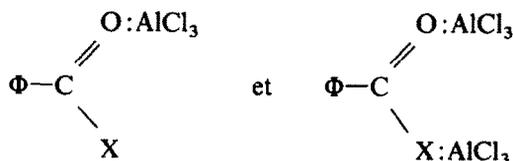
Les résultats cinétiques complexes obtenus dans ces mêmes solvants peuvent toutefois s'interpréter par l'intervention de trois espèces acylantes: un complexe 1/1: $\text{CH}_3\text{COX}:\text{AlCl}_3$, un complexe 1/2: $\text{CH}_3\text{COX}:2\text{AlCl}_3$, les ions acétylium: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$. La très grande différence de réactivité entre les systèmes $\text{CH}_3\text{COX}:\text{AlCl}_3$ et $\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3$ étant due à l'intervention des ions acétylium.

Abstract—The IR spectroscopic investigation of the solutions of the $\text{CH}_3\text{COX}/\text{AlCl}_3$ system in dichloroethane and acetyl chloride, shows the coexistence of acetylium ions with an oxonium complex.

The complex kinetic results obtained in the same solvents can nevertheless be accounted for by the intervention of three acylating species: a 1/1 complex: $\text{CH}_3\text{COX}:\text{AlCl}_3$, a 1/2 complex: $\text{CH}_3\text{COX}:2\text{AlCl}_3$, acetylium ions: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$. The wide reactivity gap between the $\text{CH}_3\text{COX}:\text{AlCl}_3$ system and the $\Phi\text{COX}:\text{AlCl}_3$ system is due to the intervention of acetylium ions.

INTRODUCTION

L'ÉTUDE CINÉTIQUE de la benzoxylation des composés aromatiques catalysée par le chlorure d'aluminium, nous a conduit à une équation de vitesse complexe. Le mécanisme qui semble le mieux rendre compte de cette équation de vitesse est, comme nous l'avons vu, un mécanisme faisant intervenir deux formes de complexes oxonium, toutes les deux capables d'acyler les aromatiques:¹



A la suite de ce travail, il nous a paru intéressant d'effectuer une étude de la réaction d'acétylation des composés aromatiques catalysée par le AlCl_3 . En effet, les études spectroscopiques n'ont pas toujours permis de mettre en évidence l'ion benzoylum ΦCO^+ dans les complexes $\Phi\text{COX}/\text{MX}_n$, alors que l'existence de l'ion CH_3CO^+ a été démontrée dans plusieurs types de complexes.²⁻⁵

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

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

RESULTATS

Etude spectroscopique

Par analogie à la Benzoylation, nous avons effectué une étude spectroscopique IR comparée des solutions de CH_3COCl dans le dichloroéthane et des solutions en quantités stoechiométriques de CH_3COCl et d' AlCl_3 dans le même solvant.

En effet, B. P. Susz et J. J. Wuhrmann³ ont étudié les spectres d'absorption des composés d'addition de AlCl_3 avec les chlorures d'acétyle et de mésitoyle à l'état solide et en solution dans les aromatiques. Il est à noter que, si à l'état solide la structure ionisée des complexes d'acétylation ne fait aucun doute (en effet, ces complexes présentent une forte bande d'absorption dans la région $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$) par contre en solution dans le benzène et dans le toluène les bandes caractéristiques de l'ion acétylium n'ont pu être mises en évidence. De plus, il est toujours difficile d'extrapoler aux solutions les structures obtenues à l'état solide. Il nous est donc paru nécessaire de faire l'étude spectroscopique des complexes $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ en solution dans le dichloroéthane, solvant utilisé dans l'étude cinétique.

Nous avons réalisé la série de spectres suivants: tout d'abord, les spectres de CH_3COCl et de CH_3COBr en solution dans le dichloroéthane à une concentration donnée, puis, le spectre des complexes $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{COBr}:\text{AlCl}_3$, à la même concentration et enfin, le spectre des complexes avec des concentrations différentes d'halogénure d'acétyle et de chlorure d'aluminium.

La Fig 1 nous montre les spectres comparés du chlorure d'acétyle et du mélange $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ à la même concentration de 1.55 ml^{-1} .

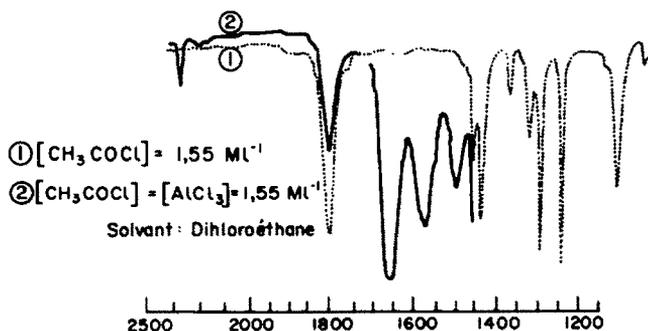


FIG. 1

Nous observons donc, dans le spectre du complexe, une diminution d'intensité de la bande d'absorption du carbonyle libre $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ à 1802 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles bandes à 1650 , 1565 , 1495 et 2305 cm^{-1} .

Il faut souligner que la bande d'absorption correspond au >C=O libre n'ayant pas complètement disparu, il reste dans le milieu une certaine quantité d'halogénure d'acide libre.

La bande à 2305 cm^{-1} correspond à la vibration carbonyle de l'ion acétylium.³ Tandis que, comme Cooke *et al.*^{6,7} nous attribuons les fréquences 1650 , 1565 et 1495 cm^{-1} l'existence d'une liaison "carbonyle perturbée" qui prouve l'existence d'un ou plusieurs complexes oxonium dans le milieu.

Les spectres comparés du bromure d'acétyle et du mélange $\text{CH}_3\text{COBr}:\text{AlCl}_3$, à la même concentration, ne présentent pas de différence notable par rapport aux spectres de CH_3COCl et $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$, si ce n'est que la bande d'absorption du bromure d'acétyle libre semble moins intense que celle du chlorure d'acétyle dans l'étude précédente.

Nous avons également étudié les spectres infrarouge dans le cas de solutions, dans le dichloroéthane, de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium, mais avec des excès de chlorure d'aluminium par rapport au chlorure d'acétyle.

En présence de AlCl_3 en excès par rapport à CH_3COCl , nous observons une augmentation de l'intensité de la bande à 2305 cm^{-1} et une diminution concomitante

de la bande à 1800 cm^{-1} du >C=O libre.

Enfin, l'étude IR des solutions de chlorure d'aluminium dans le chlorure d'acétyle montre la coexistence des ions $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (bandes à 2200 et 2300 cm^{-1}) et du complexe oxonium caractérisé par les fréquences à 1650 , 1565 et 1495 cm^{-1} .

Cette étude spectrale montre donc, d'une façon certaine que, si les ions acétylium constituent un intermédiaire réactionnel de la synthèse des cétones aromatiques, il faudra tenir compte de l'existence de complexes oxonium qui représentent les espèces largement prépondérantes dans le milieu étudié.

Etude cinétique de l'acétylation catalysée par le chlorure d'aluminium

Etude cinétique en solvant dichloroéthane. Cette étude a été faite dans les mêmes conditions que la benzoylation, c'est à dire, avec AlCl_3 comme catalyseur et en solvant dichloroéthane.

Les vitesses de réaction ont été déterminées en dosant la cétone formée, par polarographie, et nous avons calculé les constantes de vitesse du 2e ordre à partir de l'équation de vitesse intégrée :

$$v = k_{E_{x_2}}[\text{CH}_3\text{COX}:\text{AlCl}_3][\Phi\text{H}]$$

Les résultats obtenus montrent que $k_{E_{x_2}}$ est une fonction croissante de la concentration initiale en AlCl_3 :

$$k_{E_{x_2}} = k_2 + k_3[\text{AlCl}_3]_0$$

Cette constante présente par ailleurs les caractéristiques suivantes :

- elle est stable en fonction du temps,
- elle est indépendante de la concentration initiale en aromatique (Tableaux I et II,
- elle est indépendante de la saturation du milieu en HCl .

La Fig 2 rapporte la variation de $k_{E_{x_2}}$ en fonction des concentrations initiales en AlCl_3 pour CH_3COCl et CH_3COBr ; en outre, elle montre que le fait de saturer le milieu d'acide chlorhydrique n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Suite à cette étude en solvant dichloroéthane, nous avons fait une série de mesures en solvants chlorure et bromure d'acétyle.

Etude cinétique de l'acétylation en solvants chlorure et bromure d'acétyle. Contrairement aux résultats obtenus dans la benzoylation, l'équation de vitesse de l'acétylation du benzène en solvants chlorure et bromure d'acétyle conduit à des résultats absolument analogues à ceux obtenus en solvant dichloroéthane.

TABLEAU 1. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE À 0°

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
0-509	0-127*	0-127	2-83
0-513	0-128	0-128	2-83
0-513	0-160	0-160	3-17
0-503	0-252	0-252	3-50
0-613	0-245	0-491	3-50
0-491	0-368	0-368	4-00
0-500	0-248*	0-248	3-33
0-482	0-482	0-482	4-33
0-484	0-484*	0-484	4-33
0-882	0-471	0-471	4-17
0-126	0-503	0-503	4-67
0-470	0-470	0-941	4-67
0-473	0-592	0-592	4-83
0-471	0-647*	0-647	5-33
0-468	0-702	0-702	5-17
0-449	0-843*	0-843	5-83
0-460	0-862	0-862	5-83

* milieu saturé de HCl

En effet, k_{Ex_2} varie linéairement avec la concentration initiale en AlCl_3 et est indépendante de la concentration initiale en aromatique (Tableaux III et IV).

TABLEAU 2. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $\text{CH}_3\text{COBr}:\text{AlCl}_3$ EN SOLVANT DICHLOROÉTHANE À 0°

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COBr}]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
1-25	0-125	0-125	2-50
1-28	0-159	0-159	2-67
1-23	0-246	0-246	3-00
1-20	0-299	0-299	3-33
1-19	0-298	0-298	3-33
1-50	0-301	0-301	3-33
1-26	0-316	0-316	3-33
1-25	0-312	0-312	3-33
0-980	0-327	0-327	3-33
1-22	0-335	0-335	3-67
1-20	0-359	0-590	3-83
1-23	0-370	0-370	3-67
1-23	0-432	0-432	3-83
1-22	0-488	0-488	4-33
1-18	0-588	0-588	4-83
1-19	0-714	0-714	5-50
0-291	0-872	0-872	6-67
1-18	0-882	0-882	6-33

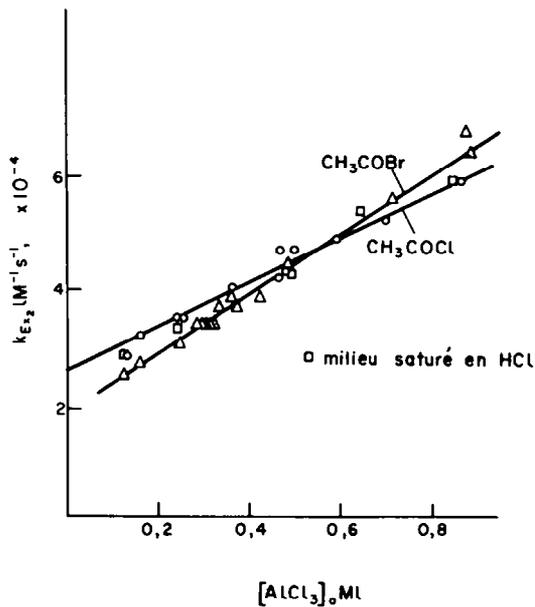


FIG 2.

TABLEAU 3. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $CH_3COCl:AlCl_3$
EN SOLVANT CHLORURE D'ACÉTYLE À 0°

$[ΦH]$ ml^{-1}	$[AlCl_3]$ ml^{-1}	$k_{EX_2} \cdot 10^4$ $l m^{-1} s^{-1}$
0.526	0.131	4.83
0.132	0.265	5.83
0.510	0.318	5.83
0.920	0.368	6.83
0.513	0.513	7.83
0.506	0.633	8.67
0.494	0.925	10.50
0.500	0.937	10.17

TABLEAU 4. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $CH_3COBr:AlCl_3$
EN SOLVANT BROMURE D'ACÉTYLE À 0°

$[ΦH]$ ml^{-1}	$[AlCl_3]$ ml^{-1}	$k_{EX_2} \cdot 10^4$ $l m^{-1} s^{-1}$
0.392	0.245	6.00
0.381	0.381	7.33
0.370	0.926	12.83

En résumé, dans les trois solvants utilisés (dichloroéthane, chlorure d'acétyle et bromure d'acétyle) l'équation de vitesse est de la forme :

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

avec

$$k_{\text{Ex}_2} = k_2 + k_3[\text{AlCl}_3]_0$$

Influence des excès de CH₃COCl et CH₃COBr sur la vitesse de réaction. Après l'étude systématique faite en solvant dichloroéthane et halogénure d'acide, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude faite en solvant dichloroéthane mais en étudiant l'influence des excès de CH₃COCl et CH₃COBr par rapport à AlCl₃ sur la vitesse de réaction.

TABLEAU 5. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR CH₃COCl:AlCl₃
EN SOLVANT MIXTE CHLORURE D'ACÉTYLE-DICHLOROÉTHANE À 0°

[ΦH] ml ⁻¹	[AlCl ₃] ml ⁻¹	[CH ₃ COCl] _{Ex} ml ⁻¹	k _{Ex₂} · 10 ⁴ lm ⁻¹ s ⁻¹
0.323	0.323	0	4
0.333	0.333	1.07	4.08
0.333	0.333	2.25	4.25
0.333	0.333	3.25	4.58
0.333	0.333	3.43	4.7
0.333	0.333	5.50	5.4
0.333	0.333	6.25	5.7
0.333	0.333	10.0	6.7
0.333	0.333	14.10	6.6

TABLEAU 6. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR CH₃COBr:AlCl₃
EN SOLVANT MIXTE BROMURE D'ACÉTYLE-DICHLOROÉTHANE À 0°

[ΦH] ml ⁻¹	[AlCl ₃] ml ⁻¹	[CH ₃ COBr] _{Ex} ml ⁻¹	k _{Ex₂} · 10 ⁴ lm ⁻¹ s ⁻¹
0.316	0.316	0	3.33
0.328	0.328	0.51	3.38
0.333	0.333	1.01	3.60
0.333	0.333	2.37	5.3
0.333	0.333	4.17	6.0
0.333	0.333	7.19	6.5

Les Tableaux V et VI montrent que, pour des excès relativement faibles d'halogénure d'acide, la vitesse de réaction ne subit aucune influence, tandis qu'elle augmente pour des excès plus importants.

Par analogie à la benzoylation, nous avons fait la même étude en solvant *o*-dichlorobenzène avec AlCl₃ et AlBr₃ comme catalyseurs.

Dans ce cas, comme nous le montrent les Tableaux VII et VIII, la vitesse diminue d'abord légèrement puis augmente pour des excès plus importants. Nous avons, par ailleurs, vérifié que l'équation de vitesse en solvant *o*-dichlorobenzène était la même qu'en solvant dichloroéthane (Tableau IX).

TABLEAU 7. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$
EN SOLVANT MIXTE CHLORURE D'ACÉTYLE-*o*-DICHLOROBENZÈNE À 15°

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]_{\text{Ex}}$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
0-316	0-316	0-316	0	7-5
0-329	0-329	0-644	0-315	6-8
0-329	0-329	1-099	0-770	7-8
0-329	0-329	1-381	1-052	9-0
0-329	0-329	2-759	2-43	14-5
0-329	0-329	4-605	4-27	21-7

TABLEAU 8. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlBr}_3$
EN SOLVANT MIXTE CHLORURE D'ACÉTYLE-*o*-DICHLOROBENZÈNE À 20°

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlBr}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]_{\text{Ex}}$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
0-310	0-412	0-412	0	19-5
0-301	0-408	0-602	0-194	16-8
0-303	0-428	0-909	0-481	17-0
0-308	0-410	1-234	0-824	17-3
0-303	0-412	1-410	0-998	20-8

TABLEAU 9. ACÉTYLATION DU BENZÈNE PAR $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlBr}_3$
EN SOLVANT *o*-DICHLOROBENZÈNE À 20°

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlBr}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
0-313	0-178	0-178	9-33
0-312	0-275	0-275	14-5
0-310	0-412	0-412	19-5
0-298	0-620	0-620	28-3
0-282	0-856	0-856	36-7

Enfin, dans une dernière série de mesures, nous avons déterminé l'influence du vieillissement des solutions de $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ sur la vitesse de réaction. Il a, en effet, été signalé^{8, 9} que le complexe $\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3$ est quelque peu instable. Le tableau suivant rapporte les résultats obtenus:

$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}]$ ml^{-1}	temps de vieillessement (hr)	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$ $\text{lm}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.494	0.494	0.494	2	4.17
0.494	0.494	0.494	4	4.17
0.497	0.497	0.497	6	4.00
0.497	0.497	0.497	8	4.33
0.491	0.491	0.491	12	4.00
0.500	0.500	0.500	24	4.00

Il est donc certain que, sur le plan cinétique, quelle que soit l'évolution des espèces présentes dans le milieu, on n'observe pas de modification notable de la constante de vitesse; cependant, si on accélère la dissolution du AlCl_3 en chauffant le milieu réactionnel (ce milieu étant ensuite ramené à la température de la cinétique avant l'introduction de l'aromatique) on observe une augmentation de la vitesse comme le montre le tableau suivant. Ces déterminations ont été faites avec des excès de AlCl_3 par rapport à CH_3COCl .

Temps de dissolution	$[\Phi\text{H}]$ ml^{-1}	$[\text{CH}_3\text{COCl}:\text{AlCl}_3]$ ml^{-1}	$[\text{AlCl}_3]_{\text{Ex}}$ ml^{-1}	$k_{\text{Ex}_2} \cdot 10^4$
Temp. ambiante	0.491	0.491	0.030	6.67
60°	0.491	0.491	0.030	7.17
67°	0.494	0.494	0.030	7.00
80°	0.494	0.494	0.030	7.50
83°	0.491	0.491	0.030	8.33

Etude des excès de AlCl_3

Comme dans l'étude de la benzolyation nous avons effectué une série de mesure avec des excès de AlCl_3 par rapport à CH_3COCl . Dans tous les cas nous avons observé une augmentation de la constante de vitesse, cependant, les résultats obtenus ne sont pas cohérents pour les raisons suivantes: l'excès de AlCl_3 étant difficile à dissoudre, nous avons accéléré la vitesse de dissolution en chauffant le milieu réactionnel, et comme nous l'avons vu dans le tableau précédent, pour un même excès de AlCl_3 , nous observons une augmentation de la constante de vitesse. Nous pensons que l'augmentation de la constante de vitesse est due, tout au moins partiellement à la formation de cétène dans le milieu.

Afin de mettre en évidence la formation de cétène nous avons réalisé les manipulations suivants:

Expérience I Un mélange de 0.15 mole de AlCl_3 et de 0.10 mole CH_3COCl dans 100 cm^3 de dichloroéthane (mélange A) est chauffé vers 60°. Un courant d'azote traverse le milieu réactionnel et est refroidi à -30°. Ce courant d'azote barbotte alors dans un milieu contenant 0.05 mole de AlCl_3 et de 0.10 mole de toluène dans 150 cm^3 de dichloroéthane (mélange B). Des prélèvements sont faits dans B à intervalles réguliers et analysés en polarographie.

Cette analyse montre la formation de cétone en fonction du temps.

Expérience II. La même expérience, dans les mêmes conditions de température et de débit d'azote, est faite sans AlCl_3 dans le mélange A.

L'analyse des prélèvements, faits à intervalles réguliers dans le mélange B, montre également la formation de cétone, mais la quantité de cétone formée est nettement inférieure à la quantité formée dans l'expérience I, comme le montre le tableau suivant :

Temps. mn	[cétone] ml^{-1} Expérience I	[cétone] ml^{-1} Expérience II
2	0.0022	0
5	0.0066	0
10	0.0150	0.0022
20	0.0310	0.0088

De ceci il résulte que, malgré les précautions prises (réfrigération à -30°), un peu de CH_3COCl est entraîné par le courant d'azote, ce qui explique la formation de cétone dans l'expérience II. Néanmoins, l'expérience I montre incontestablement la formation d'un composé volatil, que l'on peut envisager comme étant du cétène, capable d'acétyler les aromatiques.

Dans ces conditions, il est logique d'admettre que l'étude cinétique de l'acétylation, faite avec des excès de AlCl_3 par rapport à CH_3COCl , conduise à des résultats incohérents.

DISCUSSION

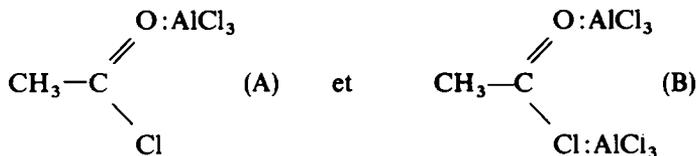
En résumé, l'étude expérimentale de l'acétylation des aromatiques, catalysée par le chlorure d'aluminium, nous a conduit aux résultats suivants :

(1) La spectroscopie IR faite dans les mêmes conditions que l'étude cinétique a mis en évidence l'existence de trois espèces dans le milieu :

- le chlorure d'acétyle libre caractérisé par une bande d'absorption à $1,802 \text{ cm}^{-1}$,
- les complexes oxonium caractérisés par des bandes à $1,650$, $1,565$ et $1,495 \text{ cm}^{-1}$,
- les ions acétylium mis en évidence par l'apparition d'une bande à $2,305 \text{ cm}^{-1}$.

Il est à noter que, parmi ces trois espèces, c'est incontestablement les complexes oxonium qui représentent les espèces prépondérantes.

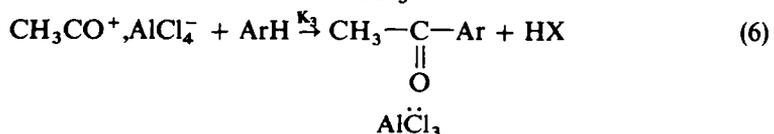
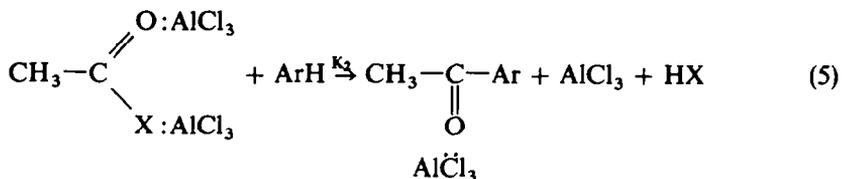
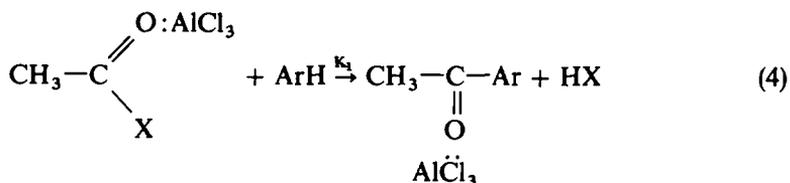
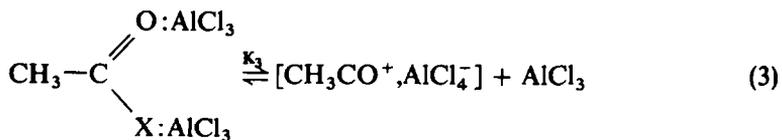
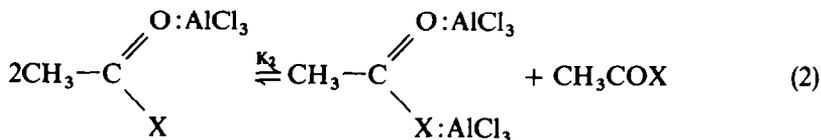
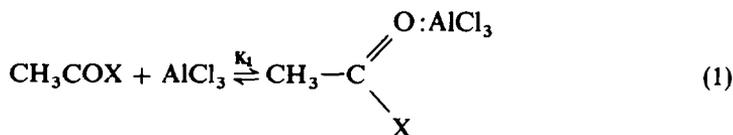
Il faut également remarquer qu'il apparaît du >C=O libre dans les solutions équimoléculaires d' AlCl_3 et de CH_3COCl . De plus, on peut raisonnablement admettre que AlCl_3 , acide de Lewis, dur, ne reste pas à l'état libre mais se fixe sur les centres durs (>C=O et C-Cl); on doit conclure à l'existence de deux complexes oxonium différents (A) et (B) :



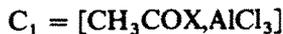
(2) L'étude cinétique dans différents solvants nous a conduit à une équation de vitesse complexe à deux composantes :

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

Il est à remarquer que tous les mécanismes proposés jusque là, 10, 11, 12 font très largement intervenir les ions acétylium. Cependant, les résultats IR que nous avons obtenus, nous permettent de rejeter la seule intervention des ions acétylium. En effet, nous avons vu que la quantité de ces ions en solution est sans doute faible; ceci n'est évidemment pas un argument contre le fait que ces ions soient des agents acylants. Cependant, s'ils étaient seuls à réagir, nous aurions bien évidemment une équation de vitesse simple qui serait: soit d'ordre 1 par rapport au complexe oxonium si la formation des ions est l'étape lente, soit d'ordre global égal à 2, si l'étape lente est la formation de la cétone. En fait, l'équation de vitesse que nous avons obtenue reflète un mécanisme plus complexe et nous pensons que le schéma suivant pourrait rendre compte des faits expérimentaux :



posons



Dans ces conditions, si les étapes 4, 5, 6 sont les étapes déterminantes de la réaction, on aura :

$$v = k_1 C_1 [\text{ArH}] + k_2 C_2 [\text{ArH}] + k_3 C_3 [\text{ArH}]$$

avec

$$K_1 = \frac{C_1}{[\text{AlCl}_3][\text{CH}_3\text{COX}]}$$

$$K_2 = \frac{C_2[\text{CH}_3\text{COX}]}{C_1^2}$$

et

$$K_3 = \frac{C_3[\text{AlCl}_3]}{C_2}$$

soit

$$C_3 = \frac{K_3 C_2}{[\text{AlCl}_3]} = K_1 K_2 K_3 [C_1]$$

et

$$C_2 = K_2 \frac{C_1^2}{[\text{CH}_3\text{COX}]}$$

d'où

$$v = k_1 C_1 [\text{ArH}] + k_2 K_2 \frac{C_1^2}{[\text{CH}_3\text{COX}]} [\text{ArH}] + K_1 K_2 K_3 C_1 [\text{ArH}]$$

$$v = k'_1 C_1 [\text{ArH}] + k'_2 \frac{C_1^2 [\text{ArH}]}{[\text{CH}_3\text{COX}]}$$

ce qui conduit à :

$$k_{\text{Ex2}} = k'_1 + \frac{k'_2 C_1}{[\text{CH}_3\text{COX}]}$$

Dans cette équation de vitesse, on peut assimiler C_1 à $(a - x)$ (a étant la concentration initiale en AlCl_3 et x la concentration en cétone au temps t).

On a en effet :

$$C_1 = (a - x) - C_2 - C_3$$

Mais il faut tenir compte du fait que, d'une part, pour chaque entité $\text{CH}_3\text{CO}^+, \text{AlCl}_4^-$ formée une mole de AlCl_3 est régénérée et comme K_1 est grand, on a :

$$C_1 = (a - x) - C_2 - C_3 + C_3$$

D'autre part, en état de régime réactionnel, on peut considérer que la composante d'ordre 2 est surtout due à la formation de cétone par la réaction 6, l'ion acétylium

étant certainement beaucoup plus réactif que le complexe 1/1. En outre, chaque fois que C_2 réagit il y a une mole de $AlCl_3$ qui est libérée, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration en complexe 1/1. On peut donc, en fait, considérer que :

$$C_1 \simeq (a - x)$$

Ce calcul rend compte de l'ensemble des faits expérimentaux. En effet, il rend compte de l'équation de vitesse complexe obtenue en solvant dichloroéthane et *o*-dichlorobenzène.

Il montre par ailleurs, qu'un excès de CH_3COX devrait conduire à une diminution de la constante de vitesse k_{Ex_2} . En fait, la courbe $k_{Ex_2} = f([CH_3COX]_{Ex})$ présente un palier pour des excès faibles de CH_3COX en solvant dichloroéthane, tandis qu'elle présente un minimum en solvant *o*-dichlorobenzène. Il paraît logique de penser que l'acétylation s'effectue concurremment par les étapes 4, 5 et 6. En effet, l'étude spectroscopique a permis de montrer que le milieu renfermait en même temps des ions CH_3CO^+ et au moins un complexe oxonium $CH_3COCl:AlCl_3$. L'existence de la composante d'ordre 1 en complexe CH_3COCl correspond aux étapes 4 et 6 et celle de la composante d'ordre 2, à l'étape 5. Toutefois, il est logique de penser que les ions CH_3CO^+ sont plus réactifs que le complexe oxonium $CH_3COCl:AlCl_3$, ce qui expliquerait la différence de réactivité entre l'acétylation et la benzoylation (l'acétylation étant environ 10^3 fois plus rapide que la benzoylation).

Il est maintenant nécessaire d'expliquer la différence essentielle entre l'acétylation et la benzoylation. Elle réside surtout dans le fait que, pour la benzoylation en solvants chlorure et bromure de benzoyle, on observe une équation simple d'ordre 2. L'équation de vitesse de l'acétylation reste, par contre, la même en solvants dichloroéthane et halogénure d'acétyle; on observe toujours le composante d'ordre 2 et celle d'ordre 3. Nous pensons que ce phénomène est dû à la différence d'origine de la composante d'ordre 2.

Dans la benzoylation, la composante d'ordre 2 est due à la réaction d'acylation par le complexe 1/1 $\Phi COCl:AlCl_3$; dans l'acétylation, par contre, elle est due à fois à réaction par le complexe 1/1 et à la réaction par les ions acétylium. Notre étude spectrale a montré par ailleurs que, même en solvant CH_3COX , on pouvait déceler la présence des ions CH_3CO^+ lors de la dissolution de $AlCl_3$. Or, nous avons vu que la formation de ces ions provenait, très vraisemblablement, du complexe 1/2. Il en résulte que, en solvant CH_3COX , la nature des espèces présentes dans le milieu n'est pas modifiée. Il est donc normal de retrouver la même équation de vitesse.

EXPERIMENTALE

Préparation des différents réactifs et solvants

Tous les réactifs et solvants sont bidistillés et conservés comme pour l'étude de la benzoylation.

Etude spectrale

Les spectrales ont été enregistrés, soit sur spectrographe Perkin-Elmer, modèle 137, avec des cuves à fenêtres en chlorure d'argent et une épaisseur de couche de 50μ ; la compensation étant assurée par le dichloroéthane pur, soit sur spectrographe Perkin-Elmer, modèle 257, avec les mêmes cuves et une épaisseur de couche de 7μ .

Mode opératoire de l'étude cinétique

Le mode opératoire est le même que pour l'étude de la benzoylation, cependant, pour l'étude cinétique de l'acétylation la réaction est arrêtée en versant chaque prise d'essai de 1 cm^3 dans un mélange alcool-

tampon acétate dans la proportion 60/40. La cétone est alors dosée par polarographie. Pour chaque réaction l'étalonnage est contrôlé par dosage d'une quantité connue de cétone.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, 1er Mémoire
- ² B. P. Susz et J. J. Wuhrmann, *Helv. Chim. Acta.* **40**, 722 (1957)
- ³ B. P. Susz et J. J. Wuhrmann, *Ibid.* **40**, 971 (1957)
- ⁴ D. Cook, *Canad. J. Chem.* **37**, 48 (1959)
- ⁵ D. Cook, *Ibid.* **40**, 480 (1962)
- ⁶ I. Cooke et B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta.* **37**, 1,273 (1954)
- ⁷ Ch. Herschmann, *Ibid.* **37**, 1,280 (1954)
- ⁸ A. Combes, *C.R. Acad. Sci. Paris* **103**, 816 (1886)
- ⁹ N. N. Greenwood et K. Wade, *J. Chem. Soc.* 1,527 (1956)
- ¹⁰ F. Fairbrother, *Ibid.* 503 (1937)
- ¹¹ G. Baddeley et D. Voss, *Ibid.* 418 (1954)
- ¹² *Friedel Crafts and Related Reactions*, (Edited by G. A. Olah) Vol. III, Part 2, Interscience, New York (1964)