

REACTIONS DU PHENYLACÉTYLENE AVEC LE MELANGE ANHYDRE ACIDE ACÉTIQUE-ACIDE PERCHLORIQUE†

J. P. MONTHEARD,* M. CAMPS et M. O. AIT-YAHIA

Laboratoire de Chimie Organique. U.E.R. Sciences, 23, rue Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne Cédex, France

et

R. GUILLUY

Centre de Spectrométrie de Masse, 8, Avenue Rockefeller, 69373 Lyon Cédex 2, France

(Received in France 11 October 1979)

Résumé—L'acide perchlorique dans l'acide acétique réagit avec le phénylacétylène pour donner l'acétophénone, l' α -chloroacétophénone, l' $\alpha\alpha'$ -dichloroacétophénone, l' α -acétoxy- α' -chloroacétophénone, l' $\alpha\beta$ -dichlorostyrène, et le β -chlorophénylacétylène. La vitesse de disparition du phénylacétylène est proportionnelle à la concentration en phénylacétylène et acide perchlorique; la vitesse de consommation de l'acide perchlorique est proportionnelle aux concentrations en phénylacétylène et acide perchlorique. Le rapport des constantes de vitesse est d'environ 2,5. Les différents produits chlorés s'expliquent par la formation de perchlorate d'acétyle.

Abstract—Perchloric acid in acetic acid reacts with phenylacetylene to yield acetophenone, α -chloroacetophenone, $\alpha\alpha'$ -dichloroacetophenone, α -acetoxy- α' -chloroacetophenone, dichloro $\alpha\beta$ styrene and β -chlorophenylacetylene. The disappearance rate of phenylacetylene is proportional to the concentrations of phenylacetylene and perchloric acid; that of perchloric acid varies in proportion to the amount of phenylacetylene and perchloric acid. Rate constants are in a ratio 2.5:1. The various chlorinated products arise from acetyl perchlorate.

L'addition électrophile acido-catalysée des réactifs hydroxylés, eau, alcools, acides carboxyliques, présente des différences fondamentales suivant que la substrat est un alcène ou un alcyne.

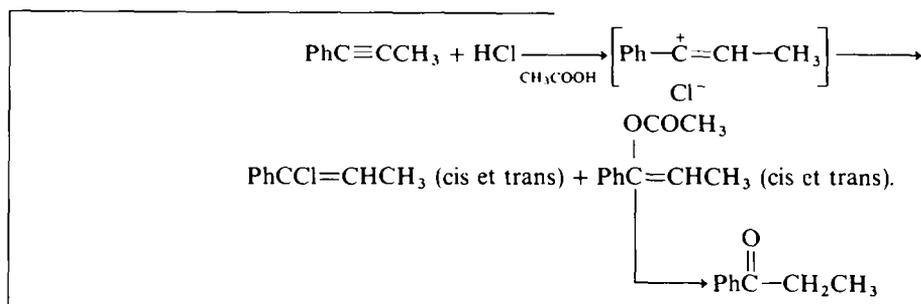
Dans le cas des alcènes, en catalyse acide, on obtient des alcools, des éthers ou des esters. Dans le cas des alcynes, on aboutit, sauf cas particuliers, aux cétones.

Alors que l'addition électrophile des substances hydroxylées aux alcènes a fait l'objet de travaux suivis, tant en ce qui concerne l'hydratation¹⁻⁴ que l'addition

Notre étude est limitée aux réactions d'addition d'acides carboxyliques sur les alcynes en catalyse protonique et en phase liquide homogène.

La littérature¹⁴ apporte peu de précisions quant aux mécanismes de la formation des cétones à partir d'alcynes.

Fahey¹⁵ a étudié l'addition d'HCl aux alcynes en solvant acide acétique et observe à côté de chloroalcènes, les cétones correspondantes. Cet auteur propose le mécanisme suivant:

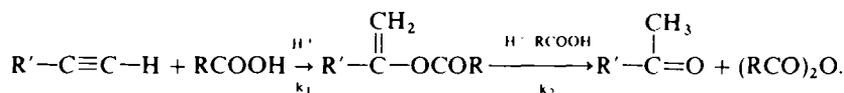


d'acides organiques⁵⁻⁷ ou d'alcools,⁸⁻¹⁰ les réactions similaires utilisant les alcynes n'ont été que diversement étudiées. Presque toujours il s'agit de réactions utilisant les sels de mercure¹¹ ou de cadmium¹² et, le plus souvent, c'est l'obtention industrielle d'acétate de vinyle qui est recherchée, par passage de l'acétylène en phase gazeuse, sur des sels métalliques supportés.¹³

L'hypothèse de formation transitoire d'esters d'énols est proposée, bien que ces produits n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction. Ils pourraient donc être seulement considérés comme des intermédiaires réactionnels hypothétiques, s'ils n'étaient pas effectivement obtenus dans certains cas: l'acide trichloroacétique réagit avec le phénylacétylène pour donner l' α -trichloroacétoxystyrène,¹⁶ de même, l'acide trifluoroacétique donne, avec les hexynes, des mélanges de trifluoroacétate d'énol et des cétones.¹⁷

†Ce travail a fait l'objet d'une communication préalable au *Tetrahedron Letters* 1373 (1979).

Puisque les acétoxyalcènes sont facilement obtenues par d'autres voies, il nous a paru possible de vérifier si l'ester d'énol est vraiment un intermédiaire réactionnel, sur la base des mesures cinétiques, des réactions successives suivantes:



Suivant ce schéma, la concentration en ester d'énol, AS, est calculable à partir des constantes k_1 et k_2 . Il s'agit de réactions successives dont le traitement mathématique est classique.¹⁸

$$[\text{AS}] = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

a est la concentration initiale en alcyne, t est le temps.

En étudiant la cinétique de l'addition de l'acide acétique sur le phénylacétylène catalysé par de l'acide perchlorique, nous pensions, sur la base de la confrontation des concentrations expérimentales et calculées en AS, pouvoir agréer ou rejeter ce mécanisme. En fait, dans l'étude que nous développons, des réactions imprévues compliquent l'analyse envisagée.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Réactions du phénylacétylène dans le mélange anhydre acide acétique—acide perchlorique

L'acide acétique est pris comme réactif et solvant. Un double dosage est effectué, d'une part celui du phénylacétylène, d'autre part celui de l'acide perchlorique. Ces deux dosages sont indépendants.

Nous constatons que la concentration en acide perchlorique varie, celui-ci joue donc, non seulement le rôle de catalyseur, mais aussi de réactant.

Une observation semblable, assez inhabituelle pour un acide réputé stable, a été faite par Kergomard, qui a constaté la formation de chloro cinnamaldéhyde, par attaque du phényl-1 propyne-2 ol, en solution acétique d'acide perchlorique.¹⁹

Le Tableau 1 présente les différents produits obtenus et les pourcentages relevés:

Les produits lourds oligomères et polymères (16%, de la masse du phénylacétylène de départ) ne présentent qu'un massif en RMN du proton, entre 8,1 et 6,5 ppm centré à 7,25 ppm; il s'agit donc, probablement, d'un mélange de trimères cycliques:

triphénylbenzène-1,3,5 et triphénylbenzène-1,2,4 avec des oligomères linéaires.²⁰ Il est à remarquer que l'acétoxystyrène, considéré a priori comme l'intermédiaire réactionnel, est absent et n'a jamais été décelé, même à l'état de trace.

En ce qui concerne la partie cinétique, nous utilisons uniquement les vitesses initiales pour éviter de prendre en compte la contribution de l'attaque du phénylacétylène par les produits de la décomposition de l'acide perchlorique. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2 et nous constatons une proportionnalité entre les vitesses initiales et les concentrations initiales en phénylacétylène et acide perchlorique; d'où les relations:

$$-d \frac{[\text{PhC}\equiv\text{CH}]}{dt} = v_{0,x} = k_x [\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0$$

$$-d \frac{[\text{HClO}_4]}{dt} = v_{0,y} = k_y [\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0$$

$$k_x \text{ moyen} = 2,61 \cdot 10^{-3} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_y \text{ moyen} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans la réaction de disparition du phénylacétylène, nous avons établi que la protonation constitue l'étape limitante du processus. En effet, nous avons effectué plusieurs mesures cinétiques dans le mélange acide CH_3COOD , ClO_4D , ces mesures montrent que, toutes choses égales par ailleurs, les vitesses initiales ($v_{x,0}$)_D sont inférieures à celles relevées avec les acides acétique et perchlorique ordinaires. On obtient $(k_x)_H / (k_x)_D = 1,7$.

Tableau 1. Produits obtenus dans les réactions du phénylacétylène avec mélange acide acétique-acide perchlorique. Concentration initiale: acide perchlorique 0,080 mole.l⁻¹, phénylacétylène 0,192 mole.l⁻¹, temps de réaction 2 H 30 à 40'

Produits et pourcentages*			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}^{**}$	13%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCl}_2^{**}$	9%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCl}$	7%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHClCOCH}_3$	12%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3^{**}$	14%		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CHCl}$ cis	7%	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{COCH}_3$ (cis trans?)	9%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CHCl}^{**}$ trans	8%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OCOCH}_3^{**}$	3%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}^{**}$	12%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHClCOCH}_3$	3%
		Divers	3%

*Calculés à partir de la surface du pic chromatographique.

**Caractéristiques analytiques comparées à celles d'échantillons authentiques.

Tableau 2. Conxstantes experimentales de vitesse de variations du phénylacétylène (k_x) et de l'acide perchlorique (k_y), obtenues à 40

$[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0$	0,185	0,192	0,182	0,192	0,065	0,115	0,177
$[\text{HClO}_4]_0$	0,0046	0,0091	0,0156	0,0189	0,020	0,020	0,020
$v_{x,0} \cdot 10^6$	2,30	4,90	7,72	9,34	3,40	6,80	9,48
$v_{y,0} \cdot 10^6$	0,93	2,00	2,53	4,00	1,30	2,18	3,95
$\frac{v_{x,0}}{[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0}$	0,00270	0,0028	0,00271	0,00257	0,00261	0,00295	0,00267
$\frac{v_{y,0}}{[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0}$	0,00109	0,00114	0,00089	0,00110	0,00100	0,00095	0,0011
$[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0$	0,192	0,192	0,189	0,190	0,187	0,187	0,187
$[\text{HClO}_4]_0$	0,0216	0,029	0,037	0,0418	0,051	0,061	0,082
$v_{x,0} \cdot 10^6$	10,3	13,9	18,3	19,1	23,1	31,7	36,5
$v_{y,0} \cdot 10^6$	3,98	6,02	7,14	9,80	8,70	10,82	14,18
$\frac{v_{x,0}}{[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0}$	0,00248	0,00250	0,00262	0,00240	0,00242	0,00278	0,00238
$\frac{v_{y,0}}{[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 [\text{HClO}_4]_0}$	0,00096	0,00108	0,00102	0,00123	0,00092	0,00095	0,00092

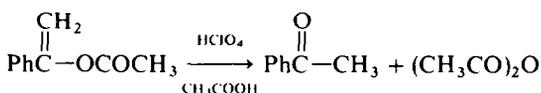
Les concentrations sont exprimées en mole⁻¹ et les vitesses en mole⁻¹ s⁻¹.

Réactions de l'acétoxystyrène dans le mélange anhydre acide acétique—acide perchlorique

Nous examinons maintenant le comportement, dans les mêmes conditions d'acidité et de température, de l' α -acétoxystyrène $\text{PhC}(=\text{CH}_2)\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ considéré *a priori* comme intermédiaire réactionnel.

Il faut d'abord signaler que, dans ce cas, il ne forme pas de produits chlorés mais, seulement, de l'acétophénone et que la concentrations en acide perchlorique demeure constante.

La cinétique de la disparition de l' α -acétoxystyrène est suivie en dosant spectrophotométriquement l'acétophénone qui apparaît (*cf* Partie Expérimentale).



Ici, l'acide perchlorique joue seulement le rôle de catalyseur et l'équation des vitesses est d'ordre 1, d'où:

$$\text{Log} \frac{[\text{PhC}-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}\text{COCH}_3]_0}{[\text{PhC}-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}\text{COCH}_3]} = k_{x,t}$$

Les constantes expérimentales de vitesses des cinétiques de la disparition de ce produit sont consignées dans le Tableau 3.

D'autre part, les constantes expérimentales de vitesse $k_{x,t}$ sont reliées à la concentration en acide perchlorique par la relation $k_{x,t} = k_{AS}[\text{HClO}_4]$ comme le montre la Fig. 1. Nous déduisons (par la méthode des moindres carrés), une pente $k_{AS} = 0,361 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le coefficient de corrélation est de 0,981, ce qui est compatible avec l'erreur expérimentale de 5% signalée précédemment. L'ordonnée à l'origine 5.10^{-5} peut, de ce fait, être négligée.

Il est important, aussi, de noter que, dans les mêmes conditions opératoires, la vitesse de réaction de l' α -acétoxystyrène est très supérieure à la vitesse de disparition du phénylacétylène $k_{AS}/k_x = 144$.

Réactions du perchlorate d'acétyle avec l'acétophénone, l' α -acétoxystyrène et le phénylacétylène

Le perchlorate d'acétyle est synthétisé par la réaction du chlorure d'acétyle sur le perchlorate d'argent, en solution acétique (*cf* Partie Expérimentale).

Le chlorure d'argent est éliminé par filtration; sa masse indique que la réaction est totale. La solution acétique de perchlorate d'acétyle est mise à réagir successivement avec l'acétophénone, l' α -acétoxystyrène et le phénylacétylène.

Dans les conditions de nos mesures cinétiques, nous n'observons pas de réaction avec l'acétophénone tandis que le perchlorate d'acétyle réagit avec l' α -acétoxystyrène, mais en donnant des produits

Tableau 3. Constantes experimentales de vitesses obtenus dans la reaction de l'acétoxystyrène (AS) avec l'acide acétique solvant pour diverses concentrations en acide perchlorique à 40°

[AS]	0,200	0,200	0,200	0,198	0,182	0,183	0,184
$[\text{HClO}_4]$	0,0010	0,0015	0,0020	0,0025	0,003	0,0035	0,004
$k_{x,t} 10^4$	3,6	6,5	8,6	9,5	10,9	12,2	16,0

Les concentrations sont exprimées en mole.l⁻¹, $k_{x,t}$ en s⁻¹.

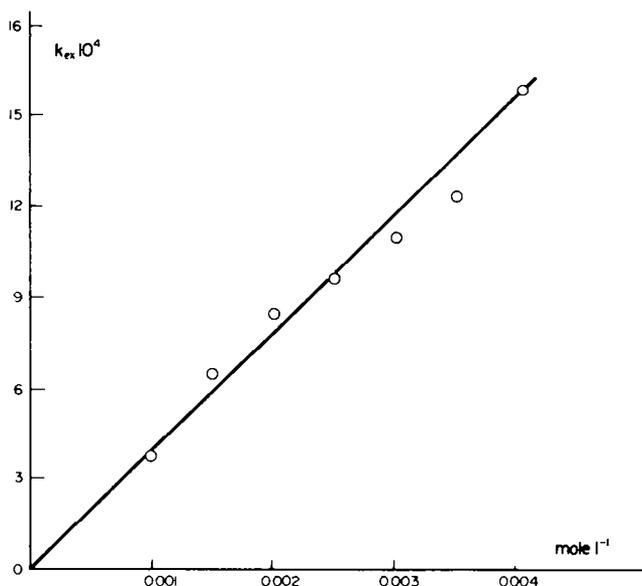


Fig. 1. Variation de k_x , constante expérimentale de vitesse de disparition de l' α -acétoxystyrène, dans le mélange acide acétique-acide perchlorique, à 40°C, en fonction de la concentration en acide perchlorique.

différents de ceux décrits dans le Tableau I. Par contre, avec le phénylacétylène, le mélange final est très voisin de celui présenté par le Tableau I. Les spectres RMN sont très similaires ainsi que les chromatogrammes.

DISCUSSION

L'acétoxystyrène n'a jamais pu être détecté, même à très faible pourcentage, dans les produits formés, comme on le constate dans le Tableau I. Cependant, nous ne pouvons conclure trop rapidement qu'il ne s'en forme pas dans les conditions de nos expériences cinétiques. En effet, le rapport des constantes de vitesse k_{AS}/k_x est grand, de l'ordre de 150, de ce fait, cet intermédiaire, s'il se forme, est difficile à détecter, sa concentration maximum serait:

$$[AS]_{\max} = [PhC\equiv CH]_0 \left(\frac{k_x}{k_{AS}} \right)^{k_{AS}/k_{AS} - k_x} \approx 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$$

pour $[PhC\equiv CH]_0 = 0.2 \text{ mole l}^{-1}$.

Cette formule est obtenue en identifiant k_x et k_{AS} , respectivement, à k_1 et k_2 .

En fait, la réaction de disparition du phénylacétylène ne se réduit pas une simple suite de réactions successives d'ordre 1, comme nous l'espérons à l'origine de ce travail, mais à des réactions complexes de l'acide perchlorique et de ses produits de décomposition.

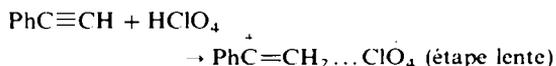
Néanmoins, les résultats expérimentaux établis nous permettent un réexamen critique des processus qui concourent à la disparition du phénylacétylène et de l'acide perchlorique.

Rappels des résultats expérimentaux. (a) $v_{0,x} = k_x [HClO_4]_0 [PhC\equiv CH]_0$; $v_{0,y} = k_y [HClO_4]_0 [PhC\equiv CH]_0$; $v_{0,x}$ et $v_{0,y}$ sont les vitesses initiales de

disparition du phénylacétylène et de l'acide perchlorique. (b) Les effets isotopiques cinétiques de solvant impliquent un transfert lent du proton. (c) Le perchlorate d'acétyle réagit avec le phénylacétylène et fournit les produits du Tableau I. (d) La réactivité de l' α -acétoxystyrène vis-à-vis du couple acide acétique- $HClO_4$ est différente, l'acide perchlorique n'est pas consommé et la vitesse de disparition de l' α -acétoxystyrène est seulement d'ordre 1 par rapport à ce corps. La constante de vitesse k_x est proportionnelle à la concentration en $HClO_4$: $k_x = k_{AS} [HClO_4]$. Les produits formés sont l'acétophénone et l'anhydride acétique.

Sur la base de ces données, nous proposons la suite réactionnelle suivante.

Le premier stade de la réaction: la formation du cation vinylique ne semble pas faire de doute puisque l'on note un effet isotopique cinétique de solvant.²¹ La protonation de l'alcyne représente donc l'étape lente de la réaction:

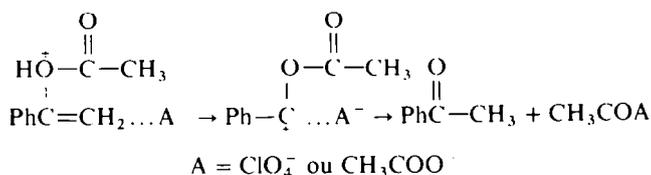


Le cation vinylique²² réagit avec l'acide acétique solvant:



Pour qu'il y ait apparition d' α -acétoxystyrène, il faudrait que ClO_4^- ou CH_3COO^- seuls contre-ions possibles ici, arrachent H^+ au groupement acétoxy, mais alors se reconstitueraient les équilibres acido-basiques du couple $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{ClO}_4\text{H}$ de l'état initial, ce qui est contraire à l'expérience qui montre une décroissance constante du niveau d'acidité. De plus, nous sommes conduits à expliquer la formation d'acétophénone à partir de l'attaque, par le mélange $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{ClO}_4\text{H}$, de l' α -acétoxystyrène, or cette réaction ne consomme pas non plus d'acide perchlorique, et nous ne pouvons justifier la formation des produits chlorés.

Aussi, pensons-nous que le carbocation vinylique évolue par un réarrangement rapide conduisant à l'élimination de l'ion acétylium et à la formation d'acétophénone:

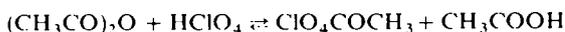


perchlorate d'acyle. Depuis, différents travaux ont établi l'existence effective de ce produit. Jander et Surawsky²⁵ ont étudié, par conductimétrie, les systèmes bromure d'acétyle-perchlorate d'argent et ont conclu à la formation de perchlorate d'acétyle. Cette question a été reprise par Avedikian et Commeyras.²⁶ Ces auteurs ont réalisé une étude spectrale (Raman et IR) qui apporte des arguments solides en faveur de la formation équilibrée de perchlorate d'acétyle à partir d'acide perchlorique et d'anhydride acétique:



Cette étude a été complétée peu après par Geidel'n et Bytenskii²⁷ qui ont montré que l'équilibre ci-dessus est déplacé vers la droite. Pour Corriu et Dabosi²⁸ c'est le perchlorate d'acétyle protoné qui est à l'origine de

Suivant la nature du contre-ion perchlorate ou acétate, nous arrivons à la formation d'anhydride acétique ou de perchlorate d'acétyle. Nous savons, par ailleurs,¹⁶ que l'acide perchlorique réagit sur l'anhydride acétique pour donner du perchlorate d'acétyle.



Nous avons vu que le perchlorate d'acétyle réagit avec le phénylacétylène pour donner tous les produits chlorés déjà relevés (cf Tableau 1), ce qui appuie la formation de ce produit.

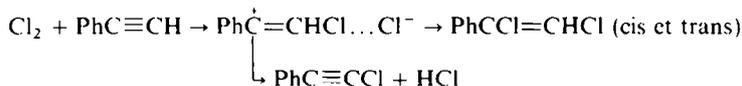
l'acétylation de l'anisole. Ces auteurs s'appuient sur des résultats cinétiques.

L'étude bibliographique concernant le perchlorate d'acétyle ne fournit pas de réponse quant à ses réactions avec les acétyléniques ou ses réactions de décomposition, cependant les mises en garde pour les risques d'explosion s'y rencontrent fréquemment, la stabilité des solutions semblant être fortement défavorisée par la présence de matières organiques, il paraît donc possible d'admettre une décomposition du perchlorate d'acétyle au fur et à mesure de sa formation.



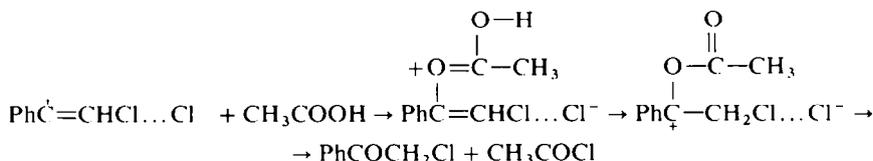
Le perchlorate d'acétyle n'est resté longtemps qu'une hypothèse utilisée par différents auteurs pour expliquer certaines réactions catalysées par l'acide perchlorique. Ainsi, Satchell²³ a proposé la formation de ce composé dans l'étude de l'O-acétylation des phénols substitués.

Le chlore formé s'additionnerait sur le phénylacétylène:



Pour Burton et Praill²⁴ l'acétylation des composés aromatiques par le couple perchlorate d'argent-chlorure d'acyle s'explique par la formation de

L'élimination du proton permet d'expliquer la formation du chlorophénylacétylène, mais $\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{CHCl} \dots \text{Cl}^-$ réagirait aussi, avec le solvant:



Nous expliquons la formation de l' $\alpha\alpha'$ -dichloroacétophénone par chloration de l' α -chloroacétophénone:



La formation de chlorobenzoylacétone PhCOCHClCOCH_3 peut s'obtenir par réaction du phénylacétylène sur le perchlorate d'acétyle

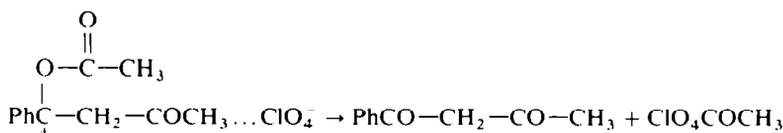
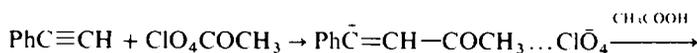
Nous rappelons que les équations cinétiques expérimentales sont:

$$\frac{-d[\text{PhC}\equiv\text{CH}]}{dt} = k_x[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4]$$

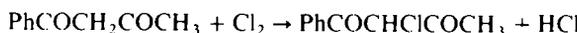
$$= k_x(a-x)(b-y)$$

$$\frac{-d[\text{HClO}_4]}{dt} = k_y[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4]$$

$$= k_y(a-x)(b-y)$$



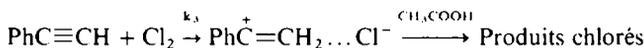
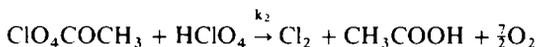
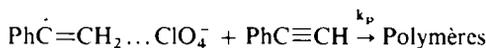
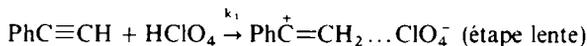
La grande réactivité des β -dicétones vis-à-vis des halogènes est bien connue, d'où:



L' α -acétoxyacétophénone ainsi que l' $\alpha\alpha'$ -chloroacétoxyacétophénone paraissent être des produits de solvolysse de l' α -chloroacétophénone et de l' $\alpha\alpha'$ -dichloroacétophénone.

En résumé, le schéma réactionnel de la consommation du phénylacétylène que nous proposons sera:

où $\left(\frac{k_x}{k_y}\right)_{\text{moyen}}^* = 2,5$ alors que le rapport des constantes théoriques est 3. La différence peut s'expliquer du fait des équations simplificatrices des états stationnaires utilisées.



Les implications mathématiques du schéma réactionnel proposé sont compatibles avec les équations expérimentales (*cf* Annexe).

On obtient:

$$\frac{-d[\text{PhC}\equiv\text{CH}]}{dt} = 3k_1[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4]$$

$$= 3k_1(a-x)(b-y)$$

$$\frac{-d[\text{HClO}_4]}{dt} = k_1[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4]$$

$$= k_1(a-x)(b-y)$$

où $a-x$ et $b-y$ sont, respectivement, les concentrations courantes en phénylacétylène et en acide perchlorique. k_1 = constante théorique.

En conclusion, le calcul présenté en début de discussion montre que les concentrations en esters d'énol que nous pourrions mesurer sont très faibles et inférieures aux concentrations techniquement mesurables. Ainsi, les comparaisons des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques ne peuvent être établies ici.

Il est à noter que dans une série de mesures portant sur l'addition d'acide trichloroacétique sur le phénylacétylène, nous observons, au contraire, une forte proportion (90%) d' α -trichloroacétoxystyrène par rapport à l'acétophénone observée (10%).²⁹

*Nous estimons l'erreur relative de nos constantes de vitesse à 5%, ce qui donne $\left(\frac{k_x}{k_y}\right)_{\text{moyen}} = 2,5 \pm 0,3$.

En definitive, l'analyse des faits rencontres doit largement deborder de cette seule problematique. D'ailleurs, suivant notre analyse, ce serait l'ester d'énol protoné qui serait le véritable intermediaire reactionnel dont l'évolution s'effectuerait irréversiblement vers l'acétophénone en produisant, par l'élimination de l'ion acétylium, le perchlorate d'acétyle. C'est ce dernier produit qui, se décomposant, serait à l'origine des produits chlorés observés. Les équations cinétiques établies sont en accord avec ce mécanisme.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits utilises

Acide acétique, Merck à 100". Par cryométrie, nous déterminons que cet acide contient, en fait, encore 0,2% d'eau. Une quantité calculée d'anhydride acétique est ajoutée à l'acide commercial pour éliminer cette eau. Après reflux, le mélange est distillé en s'entourant de toutes les précautions nécessaires pour éviter une introduction accidentelle d'humidité.

Phénylacétylène, le produit commercial FLUKA est distillé sous pression réduite et conservé au réfrigérateur.

α-Acétoxystyrène, obtenu par réaction de l'acétate d'isopropényle sur l'acétophénone suivant la méthode de Noyce et Pollack.³⁰ Deux moles d'acétophénone sont chauffées à reflux pendant dix jours avec de l'acétate d'isopropényle (5 moles) et 1g d'acide paratoluènesulfonique. On neutralise ensuite l'acide paratoluènesulfonique avec une solution de bicarbonate de sodium, puis le mélange est séché par SO₃Na₂ et distillé, température d'ébullition 74-75° sous 0,8 mm Hg, rendement 75%.

Acide deutérioperchlorique, procédure déjà publiée.³¹ À de l'acide perchlorique de composition azéotropique (72%), de l'oxyde de deutérium est ajouté, puis, le mélange est distillé pour aboutir à la composition azéotropique qui est, alors, enrichie en D₂O. Cette opération est renouvelée huit fois: nous obtenons alors un mélange DClO₄-D₂O contenant moins de 10% de HClO₄-H₂O. Nous avons utilisé 10g de HClO₄ à 72% et 2,5ml d'ajouts successifs de D₂O. La solution finale est dosée acidimétriquement pour déterminer sa concentration pondérale en acide perchlorique, nous déduisons la concentration globale en eau lourde et légère, ce qui permet, par ajout ultérieur d'anhydride acétique, de l'éliminer.

Perchlorate d'acétyle. Le perchlorate d'argent desséché (plusieurs jours dans un dessiccateur sous vide) est dissous dans de l'acide acétique à 100%. L'acide est refroidi par un bain de glace. Un barreau aimanté assure l'agitation. Par l'intermédiaire d'une ampoule isobare, nous introduisons, goutte à goutte la quantité de chlorure d'acétyle distillé. Le chlorure d'argent est filtré, sur verre frité en atmosphère sèche. La solution utilisée pour les mesures cinétiques contient le perchlorate d'acétyle en quantité stoechiométrique. Nous avons opéré avec 2,355g de perchlorate d'argent, 1,020g de chlorure d'acétyle et 10ml d'acide acétique.

Mesures cinétiques

Réaction du phénylacétylène en solvant acide acétique en présence de HClO₄. La solution de titre désiré en acide perchlorique est préparée en ajoutant de l'acide perchlorique à 65% (titre déterminé par dosage acidimétrique). L'eau, ainsi introduite, est éliminée par l'adjonction d'une quantité calculée d'anhydride acétique. Le volume est complété à 100ml, puis porté dans un bain d'huile dont la température est régulée à 40°C ± 0,1° (appareil Bioblock. Les mesures débutent avec l'ajout du phénylacétylène. Le dosage du phénylacétylène a fait l'objet d'une publication.³² Nous utilisons la réaction du nitrate d'argent dissous dans l'éthanol absolu sur un alcyne vrai:



Le dosage de l'excès de nitrate d'argent par le thiocyanate d'ammonium fournit la concentration en acétylénique.

A 5ml de solution acétique de phénylacétylène, nous ajoutons la quantité nécessaire d'acétate de sodium (dissous dans l'éthanol) pour neutraliser l'acide perchlorique puis 20ml d'une solution alcoolique décimolaire de nitrate d'argent. Le dérivé argentique apparaît immédiatement, après dix minutes, nous séparons le précipité par filtration sur filtre en verre frité. Le précipité est lavé avec 5ml d'éthanol absolu froid pour entraîner le nitrate d'argent absorbé. Celui-ci est joint au filtrat qui est dosé par une solution de thiocyanate d'ammonium en présence d'alun de fer (indicateur).

$$[\text{Phénylacétylène}] = \frac{N(v_0 - v)}{2v'f}$$

v₀ est le volume de thiocyanate d'ammonium nécessaire pour obtenir le dosage des 20 ml de solution de nitrate d'argent auxquels sont ajoutés 5 ml d'acide acétique. v est le volume nécessaire au dosage. v' est le volume de la prise d'essai. N est le titre de la solution de thiocyanate. f est le facteur analytique qui vaut pour le phénylacétylène 1,01

Acide perchlorique. L'acide perchlorique de la prise d'essai est dosé volumétriquement par une solution d'acétate de sodium dissous dans l'acide acétique en présence de cristal violet indicateur (virage du vert au violet).

Réaction de l'acétoxystyrène en solvant acide acétique en présence de HClO₄. Nous avons adapté à nos mesures la méthode que Novack et Loudon³³ ont utilisée pour suivre la réaction de l'α-acétoxystyrène en milieu aqueux basique. Nous avons préparé, comme précédemment, une solution acétique d'acide perchlorique de titre connu, mais le mesure commence avec l'introduction de l'acétoxystyrène. La température est régulée à 40°. Au cours du temps, une prise d'essai de 100 μl dans 10 cm³ d'acide acétique et d'acétophénone est dosée par un spectrophotomètre UV (Beckman DB-G).

La concentration courante en α-acétoxystyrène est égale à sa concentration initiale diminuée de la concentration en acétophénone qui se calcule par la formule:

$$[\text{acétophénone}] = \frac{D - D_0}{(e - e_0)l}$$

où D, D₀, e, e₀, l sont, respectivement, la densité optique à l'instant t à 279 nm, la densité optique initiale également à 279 nm, les coefficients d'extinction moléculaire de l'acétophénone de l'α-acétoxystyrène, la longueur de la cuvette. e = D, [AS] à t = τ; e₀ = D₀ [AS] à t = 0. [AS] = concentration initiale en α-acétoxystyrène. On passe des concentrations mesurées des solutions diluées aux concentrations réelles par un facteur multiplicatif dépendant de la dilution opérée.

Caractérisation des produits de la réaction

Au résidu mélangés ayant servi aux mesures cinétiques est ajouté 5% d'eau, et l'extraction est faite avec un mélange d'éther éthylique et de pentane (1:3-2:3). Cette phase est séchée sur NaSO₄ puis éliminée par distillation en prenant soin de ne pas chauffer au delà de 60-70°C. Par distillation du résidu, nous ne séparons que l'α-chloroacétophénone qui cristallise facilement dans le distillat, et qui est purifiée par recristallisation dans CCl₄ (F = 56-57°, litt. 58°³⁴) spectre RMN identique à celle du Ref. 34b. Pour une analyse plus fine, il faut avoir recours aux techniques de séparation chromatographiques couplées à celles de la spectrométrie de masse.

Analyse chromatographique. Chromatographe Hewlett Packard 5710 A, détection par ionisation de flamme, colonne verre Pyrex 2 M. 0,02 M, phase stationnaire OV 17 3%, sur Chromosorb AW. DMCS 80-100 mesh, programme linéaire de température 80° à 220°, 4° min, température injecteur 250°, température détecteur 250°. Gaz vecteur azote. Les temps de rétention relatifs (temps de rétention de l'acétophénone pris

égal à 1) sont: phénylacétylène (0,40), β -chlorophénylacétylène (0,89) acétophénone (1), dichloro 1,2 styrène (cis) (1,30) dichloro 1,2 styrène (trans) (1,56) α -dichloroacétophénone (1,73) $\alpha\alpha'$ -dichloroacétophénone (1,86) α -chlorobenzoylacétophénone (1,93) forme énolique de l' α -chlorobenzoylacétophénone (2,10), acétate de phénacyle (2,20) α -chloroacétate de phénacyle (2,32).

Analyse par spectrométrie de masse. Spectromètre de masse NGMM 305 F s, simple focalisation à secteur magnétique associé à un système d'acquisition et de traitement des données VGDAIA Multispeco, interface de couplage type JET, température 250°. Température source d'ions 200°. Les données de fragmentation caractéristique ont été obtenues en ionisation par impact d'électron à 70 eV. La structure des ions moléculaires a été confirmée par ionisation chimique avec l'ammoniac comme gaz réactant et par ionisation de champ.

Nous avons identifié les produits P (cf Tableau I en comparant leur temps de rétention et leur spectre de masse à ceux d'échantillons authentiques d' α -chloroacétophénone d' α -dichloroacétophénone (produits commerciaux Aldrich).

Deux possibilités s'offrent pour la structure du produit de masse M (136/138), le (chloro-3-phenyl) acetylene et 1-phenyl-2-chloro acetylene. Les isomères du chloro-3 phénylacétylène (chloro-2 et chloro-4 phénylacétylène) sont exclus pour des raisons d'orientation de la substitution électrophile aromatique. Les spectres de masse des deux échantillons, bien que légèrement différents, ne permettent pas de proposer une structure. Le (chloro-3-phénylacétylène, ayant un temps de rétention en CPG nettement différent du produit à déterminer, nous attribuons la formule alternative 1-phenyl-2-chloroacetylene, au produit existant dans le mélange réactionnel. Le chloro-3 phénylacétylène a été obtenu par bromation du chloro-3 styrène suivie d'une élimination par t-BuOK, RMN: massif entre 7 et 7,5 ppm, singulet à 2,9 ppm. Fragmentation: 103 (32%); 101 (33%); 74 (15%); 75 (14%); 77 (8%); 50 (6%); 51 (18%) et M⁺ = 136 (100%)

L' α -acétoxyacétophénone a été préparé par action de l'acétate de sodium sur l' α -chloroacétophénone.³⁵ Les dichlorostyrènes (mélange de cis et de trans) ont été obtenus par chloration du phénylacétylène dans CCl₄ à 18°. On déduit du spectre RMN les proportions de cis et de trans (déplacement chimique du proton vinylique cis > déplacement chimique du trans); respectivement 6,60 et 6,40 ppm. On constate que le composé le moins abondant (cis) a un temps de rétention inférieur à celui du trans.

L' α -chloro- α -acétylacétophénone (PhC(OH)C(O)CH₃) n'a pu être synthétisé (échec de la réaction de Claisen entre l' α -chloroacétophénone et l'acétate d'éthyle) mais l'analyse du spectre de masse du produit présumé est en accord avec cette structure: pic de masse M⁺ 196-198, en impact électronique, pic de fragment à 156 (3%), 154 (100%), 105 (20%), 78 (70%), 77 (20%), 43 (35%). Le pic de masse est confirmé par ionisation chimique, ionisation par NH₄⁺. (M + NH₄)⁺ = 214. Le produit qui élue immédiatement après cette dicétophénone chlorée a même masse moléculaire et mêmes fragmentations, nous considérons qu'il s'agit de la forme énolique PhC(OH) = C(Cl)COCH₃.

ANNEXE

En effet:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{PhC}\equiv\text{CH}]}{dt} &= k_1[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4] \\ &+ k_p[\text{PhC}=\text{CH}_2][\text{PhC}\equiv\text{CH}] \\ &+ k_3[\text{Cl}_2][\text{PhC}\equiv\text{CH}] \\ -\frac{d[\text{HClO}_4]}{dt} &= k_1[\text{PhC}\equiv\text{CH}][\text{HClO}_4] \end{aligned}$$

Si nous admettons qu'il s'établit un régime quasi stationnaire pour les espèces intermédiaires PhC=CH₂,

ClO₄COCH₃ et Cl₂, on peut écrire que les variations de ces espèces sont nulles; il vient donc:

$$\begin{aligned} [\text{PhC}=\text{CH}_2] &= \frac{k_1[\text{HClO}_4]}{k_p} \\ [\text{ClO}_4\text{COCH}_3] &= \frac{k_1[\text{PhC}\equiv\text{CH}]}{k_2} \\ [\text{Cl}_2] &= \frac{k_2[\text{ClO}_4\text{COCH}_3][\text{HClO}_4]}{k_3[\text{PhC}\equiv\text{CH}]} \end{aligned}$$

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5372 (1952); ^bR. W. Taft, E. Lee Purlee, P. Riesz et C. A. de Fazio, *Ibid.* **77**, 1584 (1955); ^cR. H. Boyd, R. W. Taft, A. P. Wolf et D. R. Christman, *Ibid.* **82**, 4729 (1960).
- ²N. C. Deno, A. Kish et H. J. Peterson, *Ibid.* **87**, 2157 (1965).
- ³J. P. Durand, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* **43** (1966).
- ^{4a}W. M. Schubert et G. W. Barfknecht, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 207 (1970); ^bW. M. Schubert et J. R. Keffe, *Ibid.* **94**, 559 (1972).
- ^{5a}R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. Chim.* 1099, 1107 (1970); ^bR. Corriu, J. Guenzet, M. Camps et C. Reye, *Ibid.* 3679 (1970).
- ⁶J. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron* **30**, 849 (1974); **35**, 473 (1979).
- ⁷M. Camps. Thèse de Doctorat (Saint-Etienne, 1977).
- ⁸H. S. Hillel et L. M. Pidgeon, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2718 (1928).
- ⁹A. G. Evans et J. Halpern, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1034 (1952).
- ¹⁰J. Guenzet, Chieu Nguyen Ngoc et M. Camps, *Bull. Soc. Chim.* 1986 (1975).
- ^{11a}G. F. Hennion, D. B. Killian, T. Vaugh et J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1130 (1934); ^bD. B. Killian et J. A. Nieuwland, *Ibid.*, **56**, 1384 (1934); ^cA. L. Klebanski et K. K. Chevuichalova, *Sinter Kauchuk* **4**, (4), 5 (1935); *Chem. Abstr.* **29**, 6799; ^dJ. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 205 (1935).
- ¹²M. Hopff, *Bull. Soc. Chim.* 1283 (1958).
- ¹³S. A. Miller, *Acetylene: Its Properties, Manufacture and Uses*, Academic Press, New York Vol. 2, p. 247. Academic Press (1966).
- ^{14a}A. Behal et A. Desgrez, *C. R. Acad. Sci.* **114**, 1074 (1892); ^bJ. Jadot et N. Doyen, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **24**, 2 (1955).
- ¹⁵R. C. Fahey et Do-Jae Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2124 (1968).
- ¹⁶A. G. Evans, E. D. Owen et B. D. Phillips, *J. Chem. Soc.* 5021 (1964).
- ¹⁷P. E. Peterson et J. E. Dudley, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4990 (1966).
- ¹⁸K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 323 (1965). McGraw-Hill, New York.
- ¹⁹A. Kergomard, J. C. Tardivat et J. P. Vuillerme, *Bull. Soc. Chim.* 297 (1975).
- ²⁰I. D. Kalkhman, I. M. Shcherbakova, G. I. Bantsyrev, M. I. Cherkashin et A. A. Berlin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **8**, 1848 (1969).
- ²¹J. Bigeleisen et M. Mayer, *J. Chem. Phys.* **15**, 261 (1947); ^bJ. Kresge, *Pure Appl. Chem.* **8**, 243 (1964); ^cV. Gold, *Adv. Phys. Org. Chem.* **7**, 259 (1969); ^dL. Melander, *Isotope Effects on Reaction Rates*, (1960) Ronald Press, New York.
- ²²Ce cation vinylique sert de manière analogue à expliquer l'hydratation du phénylacétylène: R. W. Bott, C. E. Eaborn et D. R. Walton, *J. Chem. Soc.* 384 (1965); D. S. Noyce et M. D. Schiavelli, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1020 (1968). ^bUne excellente mise au point concernant les conditions de formation et la réactivité des cations vinyliques est fournie par P. J. Stang, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **10**, 205 (1973).
- ²³D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.* 1752 (1960).
- ²⁴H. Burton et R. F. G. Prail, *J. Chem. Soc.* 2034 (1950); ^b519 (1951); ^c837 (1953).
- ²⁵C. Jander et H. Surawski, *Z. Electrochem.* **65**, 469 (1961).

- ²⁶A. M. Avedikian et A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim.* 1258 (1970).
- ²⁷E. S. Sorokin, N. I. Geidel'n, V. Ya Bytenskii, *Zh. Prikl. Khim.* **43**, 1595 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 108975 (1970).
- ²⁸R. Corriu et G. Dabosi, *Bull. Soc. Chim.*, 1670 (1971).
- ²⁹Résultats à paraître.
- ³⁰D. D. Noyce et R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 119 (1969).
- ³¹J. S. Showell et I. S. Spetherd, *J. Org. Chem.*, **34**, 1097 (1969).
- ³²J. P. Montheard, M. Camps et M. O. Ait Yahia, *Bull. Soc. Chim.*, 459 (1978).
- ³³M. Novack et G. M. Loudon, *J. Org. Chem.* **42**, 2499 (1977).
- ^{34a}*Handbook of Chemical and Physics* 52nd Edn., C 93. The Chemical Rubber Co., Ohio (1971-1972). ^bThe Aldrich Library of NMR Spectra, Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, **6**, 27 B; **2**, 120 B (1974).
- ³⁵R. Locquin, *C.R. Acad. Sci.* **138**, 1274 (1904).