

ACETOLYSE DES ETHERS VI (1)

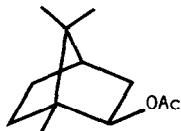
EQUILIBRE DE FORMATION DU PERCHLORATE D'ACETYLE

A.M. AVEDIKIAN et A. KERGOMARD

Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul Collomp - 63 - Clermont-Ferrand

(Received in France 30 April 1970; received in UK for publication 14 May 1970)

Dans le cadre d'une étude sur l'acétolyse des éthers (2) nous avons étudié la racémisation de l'acétate d'isobornyle 1 dans l'acide acétique en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique et à 25° C. Une réaction analogue est connue pour l'acétate de norbornyle 2-exo 2 (3) dans l'acide acétique.



1



2

La racémisation de 2 est généralement expliquée par la formation d'un ion carbone non-classique. Pour 1, il faut admettre que l'ion non-classique formé subit des migrations de méthyle ou d'hydrogène.

Si (α) est le pouvoir rotatoire de l'acétate d'isobornyle au temps t , la loi cinétique est :

$$\log \frac{(\alpha_0)}{(\alpha)} = 2 kt = 2 k' ct$$

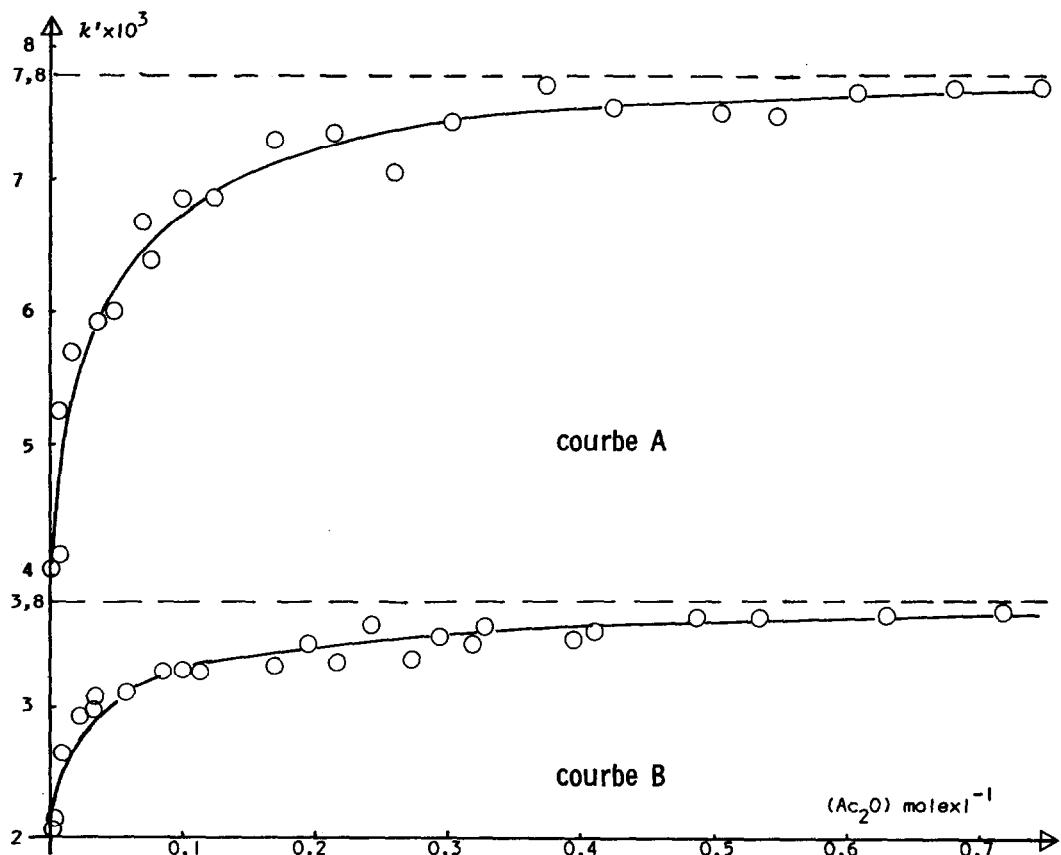
où c est la concentration en acide perchlorique ajouté.

Nous avons constaté que la vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle 1 dépend de la concentration en anhydride acétique ajouté à la solution acétique d'acide perchlorique. (On se limite dans cette étude à des concentrations en anhydride acétique de l'ordre de 7 %). Par ailleurs, l'addition de perchlorate de lithium à ces solutions accélère la réaction de racémisation.

On aurait pu utiliser la proportionnalité de k à la fonction d'acidité de HAMMETT \hbar_0 , quand la concentration en anhydride acétique est nulle. Dans le cas contraire, il est impossible d'utiliser la méthode habituelle pour la détermination de \hbar_0 parce que le milieu est très fortement acétylant. Nous nous bornerons donc, à écrire $k' = k/c$.

La courbe (A) donne la variation de la vitesse en fonction de la concentration en anhydride acétique, en présence du perchlorate de lithium 0,5 M. On a porté en ordonnée la constante k' déterminée avec une concentration constante, $0,853 \times 10^{-2}$ M en acide perchlorique. On constate que la vitesse de racémisation croît rapidement au début avec la concentration en anhydride acétique et que la courbe aboutit à une asymptote pour $k' = 7,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La courbe (B) obtenue en l'absence de perchlorate de lithium a l'allure générale de la courbe (A). L'asymptote est située à l'ordonnée $k' = 3,8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Les valeurs de k' pour les asymptotes peuvent être déterminées directement sur les courbes (A) et (B), ou avec plus de rigueur par approximations successives (voir note (4)).

Constantes de vitesse k' de racémisation de l'acétate d'isobornyle 1,
à 25° C, en fonction de la concentration en anhydride acétique

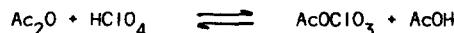


La proportionnalité de la vitesse à la concentration en acide perchlorique a été vérifiée dans un domaine de concentration $0,5 \times 10^{-2}$ à 5×10^{-2} M en HClO_4 (0,03 % et 5 % en Ac_2O).

Constantes de vitesse k' de la racémisation de l'acétate d'isobornyle 1 à 25° C

	$\text{HClO}_4 \times 10^2$	0,47	0,94	1,88	2,82	3,76	4,70
Ac_2O	(LiClO_4 0,5M) $k' \times 10^3$	7,48	7,28	7,39	7,42	7,31	7,34
5%	(sans LiClO_4) $k' \times 10^3$	3,77	3,64	3,68	3,75	3,60	3,80
	$\text{HClO}_4 \times 10^2$	0,52	1,03	2,07	3,10	4,13	5,17
Ac_2O	(LiClO_4 0,5M) $k' \times 10^3$	6,11	5,94	6,15	5,96	6,23	6,35
0,03 %	(sans LiClO_4) $k' \times 10^3$	3,26	3,14	2,93	3,12	3,11	3,12

Pour expliquer ces phénomènes nous admettons que la racémisation de l'acétate d'isobornyle est catalysée à la fois par le perchlorate d'acétyle et l'acide perchlorique, ces deux espèces existant dans l'équilibre



Nous avons déjà mis en évidence la formation de ce réactif lors de l'addition d'acide perchlorique anhydre dans l'anhydride acétique (5) et constaté que sa structure est essentiellement covalente.

La constante de l'équilibre peut être obtenue à partir des valeurs portées sur les courbes (A) et (B). Si K_1 est la constante de l'équilibre de formation du perchlorate d'acétyle, k'_1 la constante de vitesse de racémisation en l'absence d'anhydride acétique, k'_2 la valeur de k' qui correspond à l'asymptote à la courbe (nous réservons les symboles k_1 et k_2 aux constantes de vitesse d'acétolysé des éthers), b la concentration en anhydride acétique (on considère comme négligeable la quantité d'anhydride acétique transformé en perchlorate d'acétyle) et c la concentration en acide perchlorique, on doit avoir :

$$k = k'_1 (\text{HClO}_4) + k'_2 (\text{AcOCIO}_3)$$

$$\text{Or } K_1 = \frac{(\text{AcOCIO}_3)}{(\text{Ac}_2\text{O})(\text{HClO}_4)}$$

$$\text{et } c = (\text{HClO}_4) + (\text{AcOCIO}_3)$$

$$\text{donc } k = k'_1 (\text{HClO}_4) + k'_2 K_1 (\text{Ac}_2\text{O}) (\text{HClO}_4)$$

et l'on en déduit

$$K_1 = \frac{1}{b} \cdot \frac{k' - k'_1}{k'_2 - k'}$$

En portant $(k' - k'_1)/(k'_2 - k')$ en fonction de b on obtient une droite passant par l'origine dont la pente est K_1 . Les premiers points sont un peu en dessous de la droite à cause

de l'approximation faite sur b. Dès que $b \gg c$ les points sont très bien alignés. On obtient ainsi à partir des deux courbes :

$$K_1 = 24 \text{ l. mole}^{-1} \quad (4)$$

Aux concentrations relativement fortes en anhydride acétique ($\approx 5\%$), l'acide perchlorique est presque totalement transformé en perchlorate d'acétyle : 94 % si la concentration en acide perchlorique ajouté est de 10^{-2} M. La racémisation de l'acétate d'isobornyle est alors catalysée presque uniquement par ce réactif. A des concentrations faibles en anhydride acétique, la solution contient à la fois du perchlorate d'acétyle et de l'acide perchlorique et la réaction est catalysée concurremment par les deux réactifs. En l'absence d'anhydride acétique le seul réactif présent est l'acide perchlorique. On voit sur les courbes (A) et (B) que le perchlorate d'acétyle est plus actif que l'acide perchlorique comme pour l'acétoxyse des éthers.

Dans notre étude cinétique de l'acétoxyse des éthers en solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique en présence de 5 % d'anhydride acétique, nous avons jusqu'alors admis l'hypothèse d'une concentration en perchlorate d'acétyle négligeable devant la concentration en acide perchlorique (2). La valeur trouvée pour K_1 infirme cette hypothèse mais permet maintenant d'aborder l'étude des équations cinétiques avec moins d'inconnues.

Les courbes A et B mettent en évidence l'effet de sel provoqué par le perchlorate de lithium. Ce phénomène a été largement observé lors de réactions en milieu non dissociant et attribué à des effets spécifiques de solvatation du cation Li^+ . Nous pouvons considérer avec CORRIU et GUENZET (6) que ce cation augmente l'acidité du solvant et facilite la formation de l'ion carbonium. Ceci se traduit par une accélération de la réaction de racémisation.

Au cours de ce travail, nous avons bénéficié de très utiles discussions avec M. R. CORRIU. Nous l'en remercions très vivement.

- 1) Précédente publication, A. Kergomard, J.C. Tardivat, H. Tautou, J.P. Vuillerme *Tetrahedron* (à paraître)
- 2) AM. Avedikian, J. Chaput, S. Coffi-Nketsia, J. Dausque, A. Kergomard, J.M. Rondier et H. Tautou, *Bull. Soc. chim. France*, 95, (1966)
- 3) C. Schewene, Thèse (1967) University of Wisconsin
- 4) Dans ce calcul nous avons utilisé les valeurs k'_2 déterminées sur les courbes par l'estimation de la position de l'asymptote. On peut vérifier la valeur de k'_2 en la recalculant à partir de cette valeur obtenue pour K_1 . Par approximations successives on pourra ainsi obtenir le meilleur jeu des valeurs de k'_2 et K_1 .
- 5) A.M. Avedikian, A. Commyras, *Bull. Soc. chim. France*, 1970 (sous presse)
- 6) R. Corriu et J. Guenzen, *Tetrahedron Letters*, 1968, 58, 6083 et R. Corriu, J. Guenzen et C. Reye, *Bull. Soc. chim. France*, 1107, (1970)