

REACTION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE SUR LES PHENYLACETYLENES SUBSTITUES.

MISE EN EVIDENCE D'UN MECANISME IONIQUE ET RADICALAIRE

Jean-Pierre MONTHEARD, Marcel CAMPS et Ahmed BENZAID

Laboratoire de Chimie Organique. U.E.R. SCIENCES

13, rue Paul Michelon - 42023 Saint-Etienne Cédex (France)

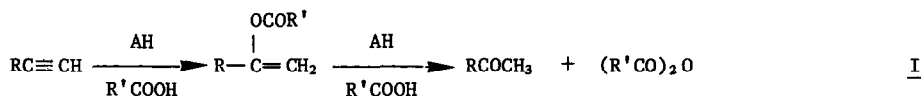
Jean-Louis PASCAL

Laboratoire des acides minéraux, U.S.T.L.

34060 - MONTPELLIER Cédex (France)

We have studied the reaction of perchloric acid in acetic acid medium on some substituted phenylacetylenes. The ionic and radicalar mechanism is in agreement with the formation of and alkenyl perchlorate which is decomposed according to an homolytic process.

Dans les articles antérieurs (1) (2) et (3), nous avons étudié les réactions d'addition acidocatalysées des acides carboxyliques aux alcynes. En général, le produit de monoaddition, l'ester d'énol, n'est pas isolable car ce produit est très sensible à l'attaque protonique et la réaction aboutit à la cétone :



La catalyse acide est générale, tant pour les réactions d'estérification que pour les réactions de cétonisation.

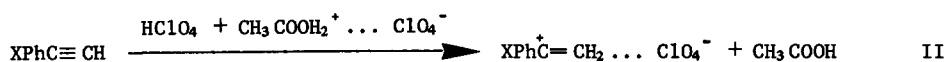
Lorsque l'on utilise l'acide perchlorique en vue de catalyser ces réactions, on s'aperçoit, alors, que HClO_4 est décomposé au cours du temps. De nombreux produits chlorés sont relevés. Par exemple, avec le phénylacétylène, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, nous avons identifié de l' α -chloroacétophénone, de l' $\alpha\alpha$ -dichloroacétophénone, de l' α -chlorophénylacétylène, etc ... (4).

L'étude cinétique de la réaction du phénylacétylène avec HClO_4 que nous avons effectuée, en solvant acétique (5), nous a montré que la vitesse de disparition du phénylacétylène et celle de l'acide perchlorique ne sont pas égales :

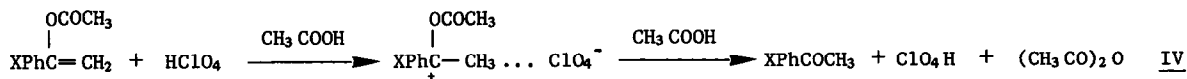
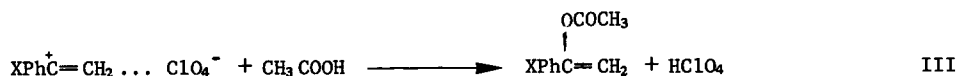
$$(-d[\text{PhC}\equiv\text{CH}]/dt)_0 = k_x [\text{PhC}\equiv\text{CH}] [\text{HClO}_4] \quad \text{①} \quad (-d[\text{HClO}_4]/dt)_0 = k_y [\text{PhC}\equiv\text{CH}] [\text{HClO}_4] \quad \text{②} \quad k_x/k_y \approx 2,5 \text{ à } 40^\circ\text{C} \quad \text{③}$$

Les relations ①, ② et ③ ont été établies au début de la réaction, c'est-à-dire à $t = 0$. Dans ce travail, nous présentons des résultats nouveaux établis à partir de différents phénylacétylènes méta et para substitués, $XPhC \equiv CH$, ce qui nous permettra de proposer un mécanisme réactionnel de la réaction de décomposition ménagée de l'acide perchlorique faiblement diluée dans l'acide acétique. Les différents produits formés (6) sont alors : $XPhC \equiv CCl$, $XPhCOCH_3$, $XPhCOCH_2Cl$, $XPhCOCHCl_2$, $XPhCOCHClCOCH_3$, $XPhCCl=CHCl$ et HCl où $X = H$, $p-CH_3$, $p-CH_3O$, $p-Cl$, $p-Br$, $m-NO_2$ et $m-Cl$. La caractérisation de ces produits a été faite de la même façon que pour ceux dérivant du phénylacétylène (5), c'est-à-dire par CPG couplée avec un spectromètre de masse.

Les relations ①, ② et ③ demeurent valables, quel que soit X mais, de plus, k_x^X et k_y^X , constantes de vitesse de disparition du phénylacétylène portant le substituant X et k_y , constante de vitesse de disparition de $HClO_4$ avec le même phénylacétylène, permettent d'établir deux relations de Hammett-Brown-Okamoto (7). Ce qui confirme que l'étape lente est bien la formation du cation vinylique, comme les effets cinétiques de solvant l'avaient montré préalablement (5), d'où :

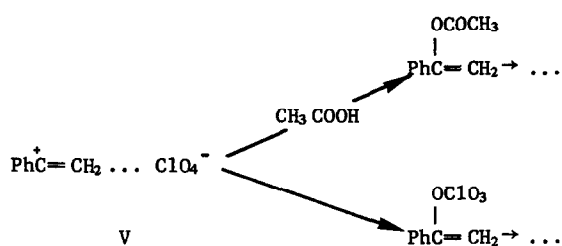


Cette paire d'ions va réagir avec l'acide acétique pour donner des acétates d'énols qui, à leur tour, vont rapidement évoluer avec la formation de cétones (1) (2) :



Jusqu'ici, nous avons considéré que la paire d'ions $XPhC = CH_2 \dots ClO_4^-$ ne réagissait qu'avec l'acide carboxylique. Maintenant, il nous est nécessaire d'examiner l'éventualité de la formation de perchlorate de β -styrényle : $XPhC(OCIO_3)=CH_2$. Pour cela, nous avons mis en présence de l'acide perchlorique anhydre pur sur le phénylacétylène refroidi à $-180^\circ C$, puis nous avons laissé s'élever la température jusqu'à $-78^\circ C$. Alors, une explosion s'est produite, avec formation de noir de carbone. Les esters perchloriques ont été assez peu étudiés en raison de leur instabilité particulière (8). Il nous paraît plausible d'admettre que le phénylacétylène et l'acide perchlorique aient produit du perchlorate de β -styrényle instable.

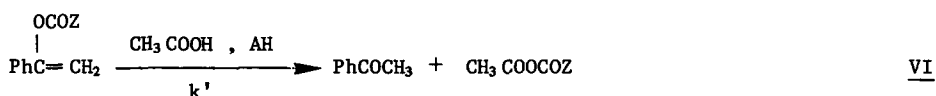
Lorsque l'acide perchlorique est dissous dans l'acide acétique, le perchlorate de β -styrényle peut être formé parallèlement à la formation de l' α -acétoxystyrène :



L' α -acétoxystyrène est très sensible à l'attaque protonique. La question se pose pour le perchlorate de β -styrényle, car l'affinité électrophile de la double liaison diminue lorsque le groupe ester devient de plus en plus électro attracteur. A défaut de pouvoir isoler le perchlorate

de β -styrényle, nous avons évalué la constante d'acétolyse de ce produit, de façon détournée.

Nous avons étudié cinétiquement la réaction d'acétolyse des esters d'énols (3) :



AH = SO_4H_2 ; Z = H, CH_3 , CH_2Cl , CHCl_2 et CCl_3 . Nous observons, à acidité constante :

$\log k' = \theta \text{pKa} + \delta$. Les pKa sont les pKa des acides carboxyliques ZCOOH à dilution infinie dans l'eau à 25°C (9). θ et δ valent respectivement 0,68 et -7,75 pour $\text{H}_0 = 0$. Les constantes de vitesse de l'acétolyse VI obéissent à la relation $\log k' = \alpha \text{H}_0 + \beta$ ou $\alpha \approx -1$ et ou β dépend de la nature de l'ester (3).

Pour la valeur du pKa de l'acide perchlorique -1,58 (10), le calcul montre que la constante de vitesse k' est si faible $\approx 10^{-9} \text{s}^{-1}$, que la réaction d'acétolyse du perchlorate de β -styrényle peut être négligée. La réaction de décomposition du perchlorate de β -styrényle doit être :

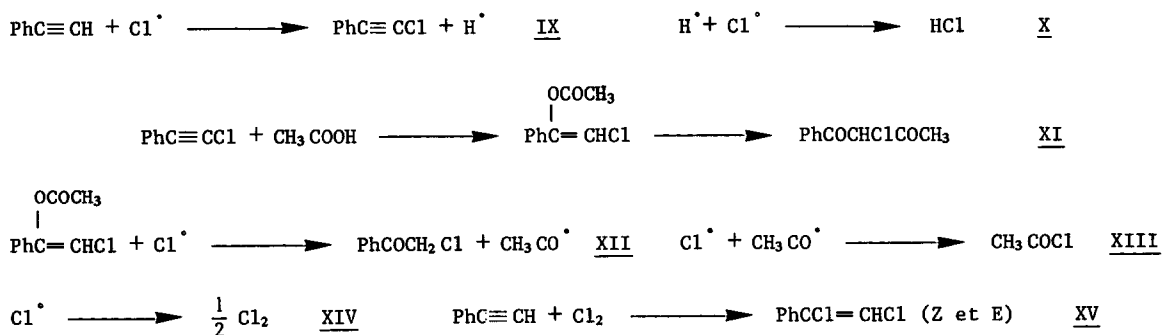


Le radical phénacyle amorce la polymérisation partielle (10 %) du phénylacétylène (présence d'oxygène en microanalyse et bande à 1680cm^{-1} en IR compatible avec une terminaison $\text{Ph}-\text{CO}$).

ClO_3^\cdot a été envisagé pour expliquer la décomposition thermique de l'acide perchlorique. ClO_3^\cdot se décompose en divers radicaux oxychlorés et Cl^\cdot . Cl^\cdot ne pourra réagir pratiquement qu'avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCIO}_3)=\text{CH}_2$, car le calcul montre que les concentrations de l' α -acétoxystyrène, qui s'établissent, ne dépassent pas 10^{-3}M (2) :



Les réactions de Cl^\cdot , avec les autres composants du mélange réactionnel, permettent d'expliquer la formation des autres produits chlorés :



Les implications mathématiques de ces mécanismes, où l'étape lente est la réaction II, et où les étapes radicalaires constituent des stades rapides, sont compatibles avec les relations expérimentales ① , ② et ③.

Nous remercions vivement Madame J. POTIER, pour ses suggestions et remarques concernant la réactivité de l'acide perchlorique.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS et A. BENZAID, Chemistry Letters, 1981, 523.
2. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS et A. BENZAID, Bull. Soc. Chim. France, 1980, I, 33.
3. A. BENZAID, Thèse de 3ème Cycle, Université de Lyon I, 1981.
4. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS et M.O. AIT-YAHIA, Tetrahedron Letters, 1979, 1373
5. J.P. MONTHEARD, M. CAMPS, M.O. AIT YAHIA et R. GUILLUY, Tetrahedron, 1980, 36, 2967.
6. M.O. AIT YAHIA, Thèse de 3ème Cycle, Université de Lyon I, 1980.
7. L.P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, reaction rates, equilibria and mechanism, 2 d édition, Mc Graw-Hill Book Company, New-York, Düsseldorf, Sydney, 1970, p. 360.
8. P. PASCAL, Traité de chimie minérale, Masson, Paris, 1962, tome XVI, p. 316.
9. G.V. GALDER et J. BARTON, J. Chem. Ed., 1971, 48, 338.
10. G.C. HOOD, O. REDLICH et C.A. REILLY, J. Chem. Phys., 1954, 22, 2067.

(Received in France 29 April 1982)