

**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Herausgeber:** Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Band:** 70 (1968-1970)  
**Heft:** 326

**Artikel:** Contribution à l'étude de l'hydrolyse acide de diazocétones  
**Autor:** Dahn, H. / Leresche, J.-P.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-276249>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 12.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Contribution à l'étude de l'hydrolyse acide de diazocétones

PAR

H. DAHN et J.-P. LERESCHE

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne

Lors de l'hydrolyse des diazocétones simples,  $R-CO-CHN_2$ , l'étape déterminant la vitesse de la réaction est précédée d'un équilibre de protonation (cf. DAHN et GOLD, 1963 ; DAHN, DONZEL, MERBACH et GOLD, 1963). On connaît deux mécanismes d'hydrolyse acide avec protonation réversible :

*a)* le substrat protoné peut se dissocier dans une étape lente, pour réagir ensuite rapidement avec un nucléophile, par exemple l'eau (mécanisme A-1) ;

*b)* le substrat protoné réagit directement avec le nucléophile (mécanisme A-2).

Dans le cas de nucléophiles faibles, tels que l'eau, il n'est parfois pas facile de distinguer entre ces deux mécanismes ; à cet effet, on se sert de deux arguments cinétiques : l'entropie d'activation et le principe de ZUCKER et HAMMETT (1939) (cf. LONG et PAUL, 1957).

En général, les *entropies d'activation* sont nulles ou positives pour un mécanisme A-1, atteignant des valeurs proches de  $-20$  u.e. pour un mécanisme A-2 (cf. SCHALEGER et LONG, 1963)<sup>1</sup>. Dans notre cas, les valeurs intermédiaires, variant de  $-2$  à  $-6$  u.e. (cf. DAHN et GOLD, 1963 ; ALBERY et BELL, 1961), observées pour l'hydrolyse de différents composés diazocarbonylés, ne permettent pas de conclusion directe en faveur de l'un ou de l'autre des deux mécanismes possibles.

L'étude cinétique de l'hydrolyse de diverses diazocétones *en fonction de l'acidité* a montré des vitesses proportionnelles à la fonction de HAMMETT, ce qui indiquerait, selon ZUCKER et HAMMETT, qu'il n'y aurait pas de molécules d'eau intervenant dans l'étape déterminante (mécanisme A-1). Mais, comme le critère de la fonction d'acidité n'est

<sup>1</sup> Cette généralisation n'est valable que pour les solutions aqueuses.

plus actuellement considéré comme sûr, il ne suffit plus, à lui seul, à soutenir le mécanisme A—1.<sup>1</sup>

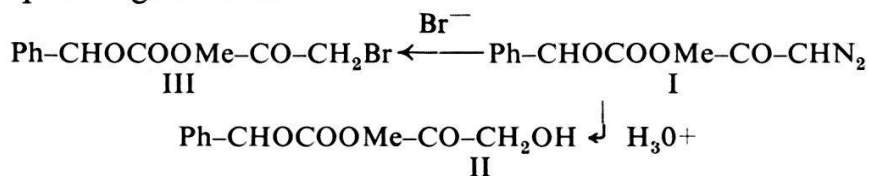
Pour cette raison, nous avons entrepris une étude de l'influence exercée par un nucléophile plus fort que l'eau, en l'occurrence l'ion bromure, sur les constantes de vitesse et sur les entropies d'activation de l'hydrolyse en question. Dans les conditions choisies, l'hydrolyse est évidemment accompagnée d'une substitution de Br à N<sub>2</sub>. Trois possibilités peuvent être envisagées :

a) Le mécanisme d'hydrolyse est A—1 et reste A—1 en présence de nucléophiles plus forts. Par conséquent, la présence de bromure n'entraîne une modification sensible ni de la vitesse de réaction, ni de l'entropie d'activation. Cette situation se retrouve dans l'hydrolyse des sels d'aryldiazonium (cf. DETAR et BALLENTINE, 1956).

b) Le mécanisme de l'hydrolyse est A—1 et passe à A—2 en présence de bromure. Ici, l'introduction du nucléophile fort devra augmenter la vitesse de réaction en fonction de la quantité et de la force du nucléophile utilisé, tandis que l'entropie d'activation devra fortement diminuer (de 10 à 20 u.e.).

c) Le mécanisme d'hydrolyse est A—2 et reste A—2 en présence de nucléophile fort. Dans ce cas, l'introduction d'un nucléophile va également accélérer la vitesse de réaction. En revanche, l'entropie d'activation restera du même ordre de grandeur.

Nous avons décomposé une solution 0,0128 molaire de notre diazo-cétone, la 3-diazo-1-méthoxycarbonyloxy-1-phényl-acétone (I) déjà employée par DAHN et GOLD (1963), par l'acide perchlorique 1,7N dans dioxane-eau 60 : 40 ; la concentration initiale en bromure de sodium variait entre 0,013N et 0,10N. En général, chaque valeur de  $k_1$  rapportée dans le tableau est la moyenne de deux mesures parallèles, déterminée par azotométrie, utilisant une technique identique à celle employée par DAHN et GOLD (1963). Pour analyser la composition du mélange de produits (hydroxycétone II plus bromocétone III), nous avons déterminé, après la réaction, par titrage potentiométrique, la quantité de bromure n'ayant pas réagi avec I.

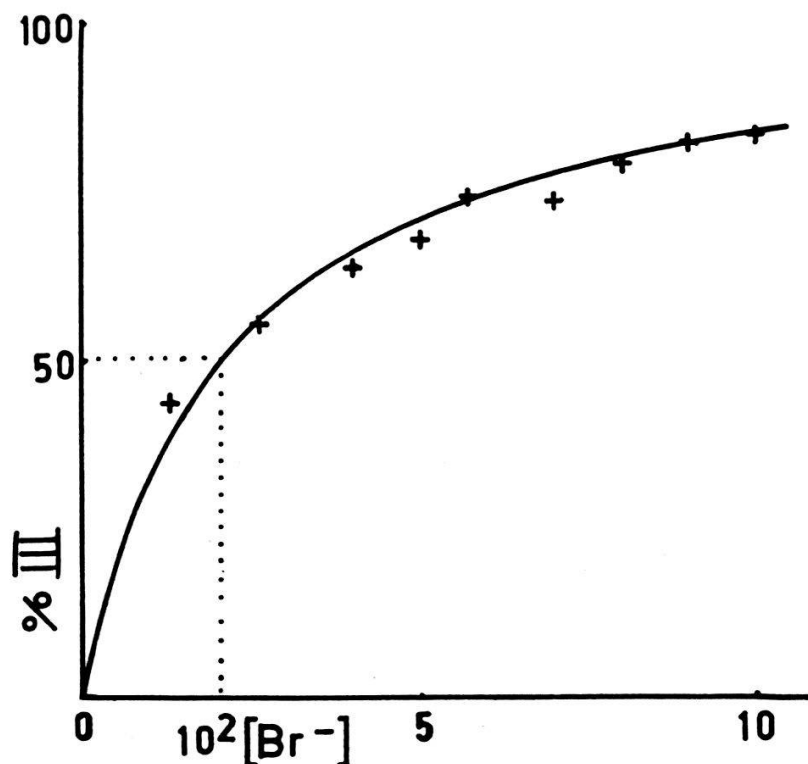


<sup>1</sup> Un troisième critère, utilisé occasionnellement, se base sur la valeur de l'effet isotopique du solvant : si  $k_{\text{D}_2\text{O}} : k_{\text{H}_2\text{O}}$  est entre 1,9 et 2,7 on se trouve en présence d'un mécanisme A—1 ; les mécanismes A—2 montrent  $k_{\text{D}_2\text{O}} : k_{\text{H}_2\text{O}}$  entre 1,2 et 1,7 (PRITCHARD et LONG, 1956, 1958 ; PRYOR et TONELLATO, 1967). Selon ce critère, les hydrolyses des diazocétones, avec  $k_{\text{D}_2\text{O}} : k_{\text{H}_2\text{O}}$  d'environ 3,5 (DAHN et GOLD, 1963), tomberaient dans la classe A—1. Il faut cependant admettre que le critère est valable pour des substrats oxygénés doués de très faible basicité, tels que des esters, acétals, éthers, etc., mais non pour les diazoïques protonés sur le carbone.

*Discussion des résultats*

En premier lieu, il fallait déterminer le mécanisme de la réaction de substitution formant la bromocétone III. Dans ce but, nous avons mesuré la vitesse de réaction en fonction de la concentration en bromure. Le tableau montre que la vitesse de la réaction augmente proportionnellement à la concentration en bromure, ce qui prouve le mécanisme A—2 pour la substitution par Br. Ce résultat n'est pas inattendu : ALBERY et BELL (1961) arrivèrent à une conclusion analogue pour la décomposition du diazoacétate d'éthyle par l'acide chlorhydrique aqueux.

Dans le tableau précité et dans la figure, le pourcentage de l' $\alpha$ -bromocétone III formée est reporté en fonction de la concentration en bromure. La courbe qui en résulte permet de déterminer le rapport des vitesses de formation de l' $\alpha$ -bromocétone et de l' $\alpha$ -hydroxycétone : on constate que, à [Br] environ 0,02N, II et III se forment à vitesses égales (50 % de chaque composé). Dans le milieu choisi (dioxane-eau 60 : 40), le rapport des concentrations  $\text{Br}^-$  à  $\text{H}_2\text{O}$  est  $10^{-3}$  ; par conséquent, à vitesses égales, le rapport des réactivités  $\text{Br}^-$  :  $\text{H}_2\text{O}$  est environ  $10^3$ . EDWARDS et PEARSON (1962) ont évalué le rapport des pouvoirs nucléophiles dans des réactions typiquement  $\text{SN}-2$  (comparables à A—2) ; ils ont trouvé  $\text{Br}^-$  :  $\text{H}_2\text{O} = 5 : 10^3$  (dans  $\text{H}_2\text{O}$ ). On constate que notre estimation de réactivité, d'environ  $10^3$ , est du même ordre de



Teneur en  $\alpha$ -bromocétone III, après réaction,  
en fonction de la concentration initiale en bromure.

TABLEAU

Décomposition de la diazocétone I dans  $\text{HCIO}_4$  1,7 N en présence de bromure (dioxane/eau 60 : 40)

$[\text{Br}^-]$ $10^2 \cdot \text{N}$	% de composé III formé	$k_1 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$			$\Delta S^*$
		$t = 25^\circ\text{C}$	$t = 35^\circ\text{C}$	$t = 45^\circ\text{C}$	
0,0	0	1,33	4,06	12,1	—5,3
1,3	44	2,01	5,50	16,0	—8,0
2,6	55	2,69	7,55	20,9	—8,1
4,0	64	3,41	9,44	26,2	—8,5
5,0	68	4,03	11,0	31,1	—8,7
5,7	74	4,40	12,6	32,1	—8,5
7,0	73	4,89	13,6	37,8	—8,7
8,0	79	5,41	15,3	41,2	—8,5
9,0	82	6,27	16,5	44,4	—9,1
10,0	83	6,51	18,0	48,1	—8,6

grandeur que le pouvoir nucléophile, ce qui suggère que les mécanismes sont analogues, donc A—2 pour notre hydrolyse.

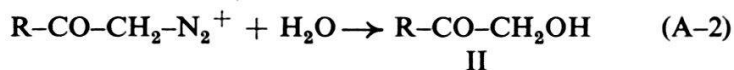
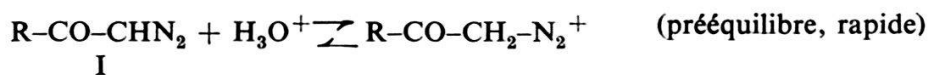
Avant de discuter des *entropies d'activation* obtenues en présence de bromure, il convient de signaler les valeurs trouvées pour des composés analogues en l'absence de bromure :

Diazoacétone dans l'eau à $25^\circ$ (McCAULEY et KING, 1952) .	— 2,1 u.e.
Diazoacétate d'éthyle dans l'eau à $25^\circ$ (ALBERY et BELL, 1961) .	— 2,7 u.e.
2-diazoindanone dans diox./eau 40 : 60 à $35^\circ$ (DAHN et GOLD, 1961) . . . . .	— 2,3 u.e.
I dans diox./eau 40 : 60 à $35^\circ$ (DAHN et GOLD, 1961). . . . .	— 6,0 u.e.
I dans diox./eau 60 : 40 à $35^\circ$ (le présent travail). . . . .	— 5,3 u.e.

On constate que, en l'absence de bromure, les valeurs de  $\Delta S^*$  sont toutes semblables, entre — 2 et — 6 u.e.

Les valeurs d'entropie d'activation trouvées en présence de bromure sont indiquées dans le tableau ; elles ne varient pour ainsi dire pas pour des quantités d' $\alpha$ -bromocétone formant 41 à 83 % du mélange de réaction. Ceci indique que les mécanismes pour la formation des deux composés sont identiques. Seule la valeur pour  $\Delta S^*$ , obtenue en l'absence de bromure, est à l'écart ; cependant, la différence (environ 3 u.e.) est trop insignifiante pour indiquer un changement de mécanisme. Comme nous avons prouvé qu'il était A—2 pour la formation de l' $\alpha$ -bromocétone, il doit être également A—2 pour l'hydrolyse. Les deux

méthodes, celle basée sur le rapport  $k_{Br-}/k_{H_2O}$  et celle basée sur l'entropie d'activation, nous donnent donc la même réponse, soit :



R = Ph-CHOCOOME -

### BIBLIOGRAPHIE

- ALBERY, W. J. et BELL, R. P., 1961. — *Transact. Faraday Soc.* 75, 1942.  
 DAHN, H., DONZEL, A., MERBACH, A. et GOLD, H., 1963. — *Helv. Chim. Acta* 46, 994.  
 DAHN, H. et GOLD, H., 1963. — *Helv. Chim. Acta* 46, 983.  
 DETAR, D. F. et BALLENTINE, A. R., 1956. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3916.  
 EDWARDS, J. O. et PEARSON, R. G., 1962. — *J. Amer. chem. Soc.* 84, 16.  
 LONG, F. A. et PAUL, M. A., 1957. — *Chem. Reviews* 57, 935.  
 MCCAULEY, C. E. et KING, C. V., 1952. — *J. Amer. chem. Soc.* 74, 6221.  
 PRITCHARD, J. G. et LONG, F. A., 1956. — *J. Amer. chem. Soc.* 78, 6008.  
 — 1958. — *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4162.  
 PRYOR, W. A. et TONELLATO, U., 1967. — *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3379.  
 SCHALEGER, L. L. et LONG, F. A., 1963. — *Advances in Physical Organic Chemistry* (Edit. V. Gold), vol. 1, p. 1.  
 ZUCKER, L. et HAMMETT, L. P., 1939. — *J. Amer. chem. Soc.* 61, 2791.

*Manuscrit reçu le 20 octobre 1967.*