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

Autor(en): **Dahn, H. / Leresche, J.-P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **70 (1968-1970)**

Heft 326

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-276249

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://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) [1]. 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

[1] 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.[1]

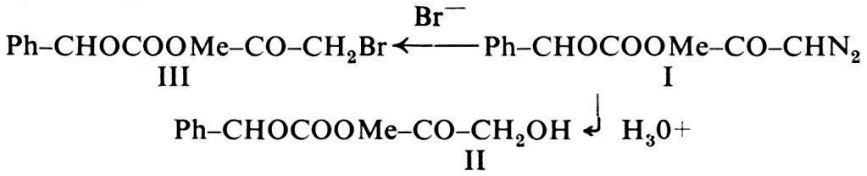
Pour cette raison, nous avons entrepris une étude de l'influence exercée par un nucléophile plus fort que l'eau, en l'occurrence l'ion bromure, sur les constantes de vitesse et sur les entropies d'activation de l'hydrolyse en question. Dans les conditions choisies, l'hydrolyse est évidemment accompagnée d'une substitution de Br à N_2. 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 diazocétone, 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.

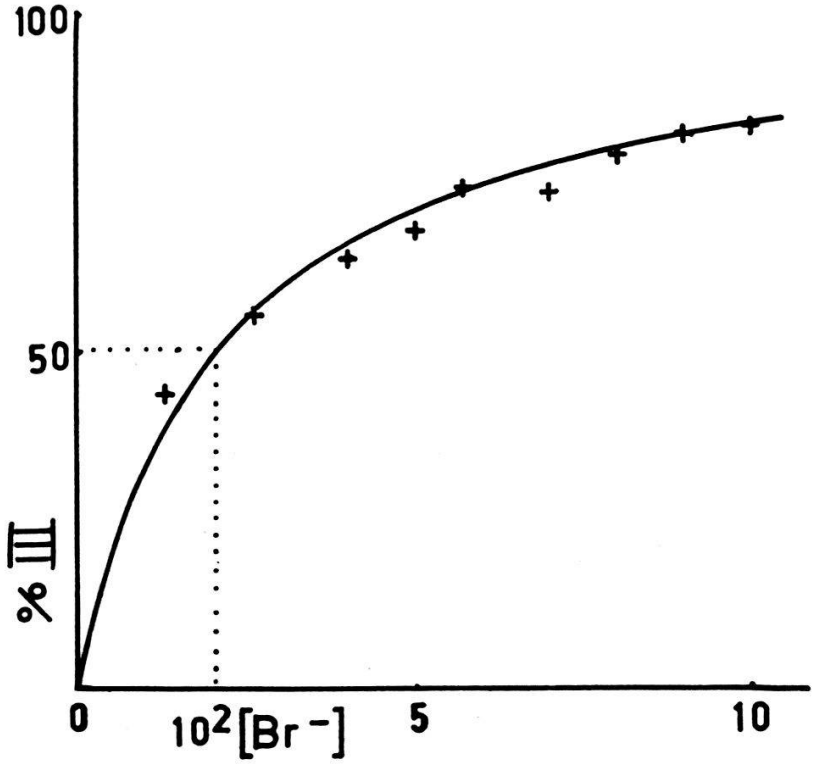


[1] Un troisième critère, utilisé occasionnellement, se base sur la valeur de l'effet isotopique du solvant : si k_{D_2O} : k_{H_2O} est entre 1,9 et 2,7 on se trouve en présence d'un mécanisme A—1 ; les mécanismes A—2 montrent k_{D_2O} : k_{H_2O} entre 1,2 et 1,7 (PRITCHARD et LONG, 1956, 1958 ; PRYOR et TONELLATO, 1967). Selon ce critère, les hydrolyses des diazocétones, avec k_{D_2O} : k_{H_2O} 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'α-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'α-bromocétone et de l'α-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 Br^- à H_2O est 10^{-3} ; par conséquent, à vitesses égales, le rapport des réactivités Br^- : H_2O est environ 10^3. EDWARDS et PEARSON (1962) ont évalué le rapport des pouvoirs nucléophiles dans des réactions typiquement SN—2 (comparables à A—2) ; ils ont trouvé Br^- : H_2O = 5 : 10^3 (dans H_2O). On constate que notre estimation de réactivité, d'environ 10^3, est du même ordre de



Teneur en α-bromocétone III, après réaction, en fonction de la concentration initiale en bromure.

TABLEAU

Décomposition de la diazocétone I dans $HClO_4$ 1,7 N en présence de bromure (dioxane/eau 60 : 40)

$[Br^-]$ $10^2 \cdot N$	% de composé III formé	$k_1 \cdot 10^3$ sec^{-1}			ΔS^*
		$t = 25°C$	$t = 35°C$	$t = 45°C$	
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° (McCauley et King, 1952) . — 2,1 u.e.
Diazoacétate d'éthyle dans l'eau à 25° (Albery et Bell, 1961) — 2,7 u.e.
2-diazoindanone dans diox./eau 40 : 60 à 35° (Dahn et Gold, 1961) . . . . . — 2,3 u.e.
I dans diox./eau 40 : 60 à 35° (Dahn et Gold, 1961). . . . — 6,0 u.e.
I dans diox./eau 60 : 40 à 35° (le présent travail). . . . . — 5,3 u.e.

On constate que, en l'absence de bromure, les valeurs de ΔS^* 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'α-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 ΔS^*, 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'α-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 :

$$\underset{\mathrm{I}}{R\text{-}CO\text{-}CHN_2} + H_3O^+ \rightleftharpoons R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}N_2^+ \qquad \text{(prééquilibre, rapide)}$$

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}N_2^+ + H_2O \rightarrow \underset{\mathrm{II}}{R\text{-}CO\text{-}CH_2OH} \qquad \text{(A-2)}$$

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.