

ETUDE CINÉTIQUE DE L'INTERCONVERSION ACÉTAL - ÉTHER D'ÉNOL, DANS LE MÉTHANOL.

par Jean TOULLEC et Jacques-Emile DUBOIS*

(Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 - PARIS - France).

(Received in France 22 January 1976; received in UK for publication 11 March 1976)

La publication récente^{1,2} de données cinétiques et thermodynamiques sur le système aldéhyde-acétal-éther d'énol nous incite à publier rapidement nos résultats sur le système cétone-acétal-éther d'énol. En effet, alors que de nombreuses réactions des cétones en milieu alcoolique mettent en jeu l'éther d'énol, il n'y a aucune donnée sur la transformation acétal-éther d'énol et en particulier sur la stabilité relative de l'éther d'énol, espèce qui se trouve en proportions infimes à l'équilibre. Nous montrons ici que la constante de l'équilibre acétal-éther peut être obtenue indirectement par voie cinétique, par mesure des constantes de vitesse directe et inverse, c'est-à-dire de formation et d'acétalisation de l'éther.

La mesure de ces constantes de vitesse est cependant compliquée par l'équilibre cétone-acétal puisque ces deux espèces sont généralement en proportions comparables, sans que, comme pour les aldéhydes, la forme acétal soit prépondérante.³ Il est nécessaire, pour que les constantes obtenues concernent seulement l'interconversion acétal-éther d'énol, de les connaître dans un milieu fictif absolument anhydre, c'est-à-dire tel que l'acétal soit la seule espèce. Cette difficulté peut être contournée par l'étude de l'influence de la concentration d'eau sur les vitesses de formation et de méthanolyse (acétalisation + hydrolyse) de l'éther, et extrapolation au méthanol pur.

Récemment, le mécanisme des interconversions aldéhyde-acétal-éther a été décrit ;^{1,2} il met en jeu un ion alcoxycarbénium, intermédiaire commun des transformations aldéhyde-acétal et acétal-éther d'énol. Un mécanisme identique peut être admis dans le cas des cétones et de leurs dérivés (Schéma I).

Constante de vitesse d'acétalisation du méthoxy-2 propène.

La réaction de méthanolyse d'un éther d'énol (acétalisation, par addition de méthanol sur l'ion alcoxycarbénium, plus ou moins accompagnée d'hydrolyse, par addition d'eau, puis coupure) s'apparente à l'hydrolyse ; elle a pour étape déterminante l'addition d'un proton conduisant à l'ion, et elle est, comme l'hydrolyse, soumise à la catalyse générale. Or, dans

le méthanol contenant des traces d'eau, le proton se distribue entre l'eau et l'alcool selon l'équation :⁵

$$K_r = 0,23 = [\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{OH}_2^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$$

En milieu acide fort, les entités CH_3OH_2^+ et H_3O^+ sont a priori toutes deux réactives. Cependant, par suite de la plus grande acidité de CH_3OH_2^+ , il peut être envisagé que CH_3OH_2^+ agit pratiquement seul. Selon cette hypothèse, la constante k_{-1} , définie par l'équation 2, et mesurée à partir de la courbe de décroissance de l'éther, doit être proportionnelle à $[\text{CH}_3\text{OH}_2^+]/[\text{H}^+]$ ($[\text{H}^+]$: concentration globale d'acide fort) qui peut être calculé à partir de l'équation 1. Ainsi, les variations de la constante expérimentale k_{-1} en fonction de la concentration d'eau, doivent vérifier l'équation 3,

$$-\frac{d[\text{Ether}]}{dt} = k_{-1} [\text{H}^+] [\text{Ether}] \quad (2) \quad k_{-1} = (k_{-1})_m \frac{K_r}{K_r + [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

si $(k_{-1})_m$ est la constante catalytique relative à l'espèce CH_3OH_2^+ et correspondant à la constante d'acétalisation en milieu méthanolique anhydre.

La Figure 1⁶ montre que cette équation est effectivement bien suivie et qu'ainsi, l'ion lyonium CH_3OH_2^+ intervient pratiquement seul ; l'augmentation de la concentration d'eau provoque une forte diminution de la constante expérimentale qui est due à la diminution de la concentration relative à cette espèce. $(k_{-1})_m = 290 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ correspond à la valeur extrapolée de k_{-1} à concentration nulle d'eau.

Constante de vitesse de formation du méthoxy-2 propène : Constante de vitesse de bromation du diméthoxy-2,2 propane.

De même que la vitesse d'énolisation d'une cétone en milieu non-alcoolique est fréquemment déterminée par mesure de la vitesse de bromation, dont elle constitue l'étape lente, l'étude cinétique de la bromation dans le méthanol conduit à la détermination de la constante de formation de l'éther. En effet, la vitesse de bromation de l'acétone en grand excès dans le méthanol est d'ordre 0 par rapport à l'halogène (eq 4).⁷

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}^+] \left[[\text{Cétone}]_{\text{eq}} + [\text{acétal}]_{\text{eq}} \right] \quad (4)$$

Il est cependant nécessaire d'envisager la possibilité d'une compétition entre deux voies réactionnelles, via l'énol et via l'éther (Schéma I). Si x_{eq} représente la fraction molaire d'acétal,⁸ la constante expérimentale k_1 s'exprime en fonction de cette grandeur par l'équation 5

$$k_1 = k_A(1 - x_{\text{eq}}) + k_B x_{\text{eq}} \quad (5)$$

en posant

$$k_A = \frac{k_{\text{En}}}{K_1} \quad \text{et} \quad k_B = \frac{k_{\text{Et}} k_{-b}}{K_2 k_b}$$

les constantes de vitesse partielles de formation de l'énol et de l'éther.

SCHEMA I

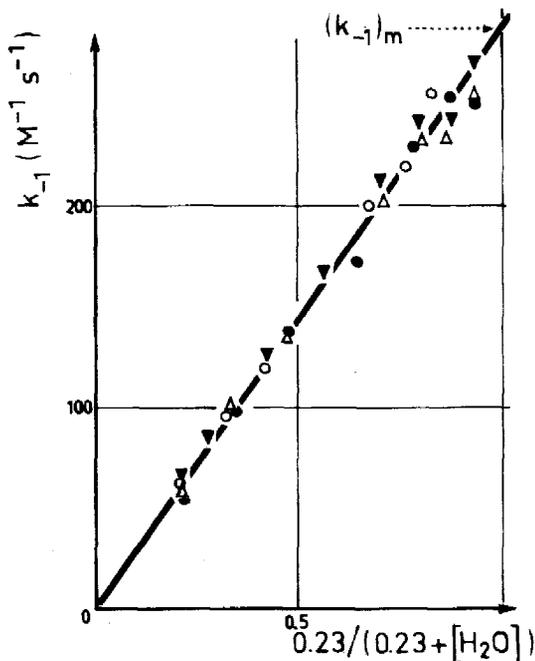
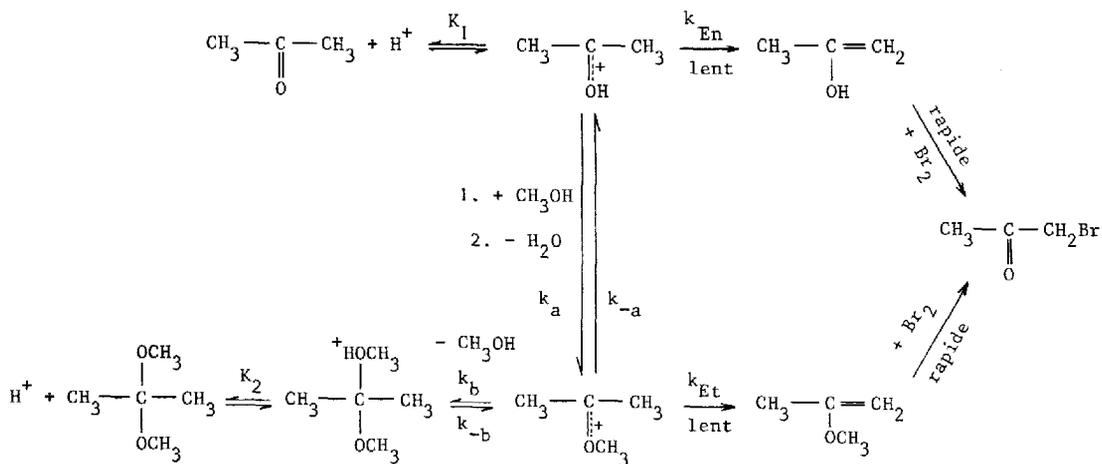


Fig.1- Influence de la concentration d'eau sur la constante de vitesse de méthanolyse du méthoxy-2 propène à 25°C. Relation avec la fonction d'acidité $0,23 / (0,23 + [\text{H}_2\text{O}])$
 $[\text{HClO}_4] \times 10^4 \text{ (M)} = 4,16 \text{ (●)}, 5,54 \text{ (Δ)}, 11,4 \text{ (○)}, 22,7 \text{ (▼)}$.

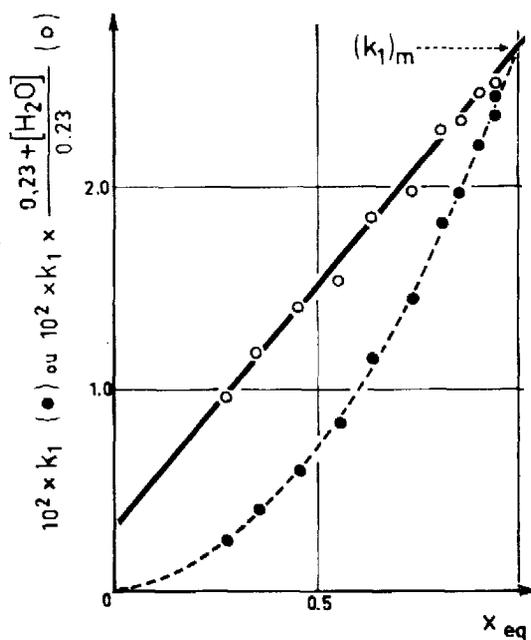


Fig.2- Influence de la concentration d'eau sur la constante de vitesse de bromation du système acétone-acétal diméthylique dans le méthanol à 25°C. Relation avec la fraction molaire d'acétal en tenant compte des variations de la fonction d'acidité $0,23 / (0,23 + [\text{H}_2\text{O}])$. k_1 exprimé en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La figure 2 montre que la décroissance relative de k_1 en fonction de la concentration d'eau est nettement supérieure à celle de x_{eq} . Il n'existe a priori aucune relation entre ces deux grandeurs. Cependant, on doit considérer l'influence de la concentration d'eau sur les constantes élémentaires k_{En} , k_{Et} et sur les constantes d'équilibre K_1 , K_2 et k_{-b}/k_b .

L'équilibre ion hydroxycarbénium-acide conjugué de l'acétal ne faisant pas intervenir d'eau, il peut être admis que la constante d'équilibre entre ces deux espèces n'est guère modifiée par de faibles proportions d'eau. Il doit en être de même pour les constantes k_{Et} et k_{En} qui correspondent à l'élimination d'un proton sous l'action de CH_3OH , sans que H_2O intervienne (d'après le principe de microréversibilité, puisque seul $CH_3OH_2^+$ intervient effectivement pour la réaction de méthanolyse). Par contre, K_1 et K_2 , constantes d'acidité, doivent varier de façon considérable avec la concentration d'eau, comme cela est observé pour les autres acides, et ce, par suite de la distribution du proton entre l'eau et le méthanol.⁵ Ains', compte tenu de la loi de variation des constantes d'acidité,^{5b} les variations de k_1 doivent être décrites par l'équation 6.

$$k_1 \frac{K_r + [H_2O]}{K_r} = (k_A)_m (1 - x_{eq}) + (k_B)_m x_{eq} \quad (6)$$

La figure 2 montre que cette relation est bien vérifiée. La constante extrapolée $(k_1)_m = (k_B)_m = 1.34 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ correspond à la constante de vitesse de formation de l'éther méthylique dans le méthanol anhydre.

Constante de l'équilibre acétal diméthylrique-éther d'énol méthylique.

A 25°C, la constante de l'équilibre acétal-éther d'énol est donnée par l'expression $K = [(k_1)_m / (k_{-1})_m] [CH_3OH] = 1,12 \times 10^{-3} M$, ce qui indique que la proportion d'éther à l'équilibre est de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \%$.

REFERENCES

- (1) A. Kankaanperä, P. Salomaa, P. Juhala, R. Aaltonen et M. Mattsen, J.Amer.Chem.Soc., **95**, 3618 (1973).
- (2) T.S. Davis, P.D. Feil, D.G. Kubler et D.J. Wells, J.Org.Chem., **40**, 1478 (1975).
- (3) J.M. Bell, D.J. Kubler, P. Sartwell et R.G. Zepp, J.Org.Chem., **30**, 4284 (1965).
- (4) Voir par exemple : A.J. Kresge et H.L.Chen, J.Amer.Chem.Soc., **94**, 2818 (1972).
- (5) (a) C.F. Wells, "Hydrogen-Bonded Solvent Systems", Ed par A.K. Covington et P. Jones, Taylor et Francis. Londres (1968) p.323. (b) L.S. Guss et I.M. Kolthoff, J.Amer.Chem.Soc., **62**, 1494 (1940); (c) V. Gold and S. Grist, J.Chem.Soc. (B), 2272 (1971).
- (6) Les constantes de 1er ordre de méthanolyse du méthoxy-2 propène sont mesurées par spectroscopies UV en suivant la diminution de l'absorbance (220 nm) due à l'éther.
- (7) Les constantes de bromation sont déterminées par ampérométrie en suivant, en présence d'un grand excès de cétone, la décroissance linéaire de la concentration de brome.
 $([Cétone]_{eq} + [Acétal]_{eq}) \sim 10^{-3} M$; $[Br_2]_0 \sim 10^{-6} M$; $[HBr] = 10^{-2} M$.
- (8) x_{eq} est calculé à partir de la constante d'équilibre $K = [acétal]_{eq} [H_2O] / [acétone]_{eq}$
 $[CH_3OH]^2 = 0,4 \times 10^{-3} M^{-1}$.³