

## CINETIQUE COMPLEXE DE L'HALOGENATION DE CÉTONES EN MILIEU ACIDE—II

### CONTROLE PAR LA DIFFUSION DES VITESSES D'HALOGENATION DES ENOLS—CONSEQUENCES\*

J. E. DUBOIS\* et J. TOULLEC

Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au CNRS, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France

(Received in France 28 February 1973; Received in the UK for publication 6 April 1973)

**Résumé**—L'étude cinétique de la bromation et de la chloration de l'acétone, de la diéthylcétone et de la diisopropylcétone (bromation seulement) est effectuée pour  $[X_2]_0 \approx 10^{-7} - 10^{-5} M$ ; elle conduit aux constantes apparentes:  $k_{II}^{X_2} = K_E k_2^{X_2}$  ( $K_E =$  constante de l'équilibre cétone-énol). On constate une égalité approximative de ces constantes pour l'iode, le brome et le chlore. Cette propriété est expliquée par un contrôle par la diffusion. L'ordre de grandeur d'une telle constante limite,  $10^9 M^{-1}s^{-1}$ , calculé par l'équation de Smoluchowski, conduit à proposer de nouvelles valeurs en solution pour  $K_E$  ( $1.5 \times 10^{-8}$  pour l'acétone) nettement inférieures à celles rapportées dans la littérature. Les constantes dérivées de cétonisation des énols sont alors bien cohérentes avec celles d'addition d'un proton sur les éthers d'énols correspondants.

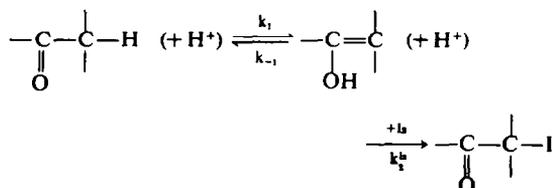
**Abstract**—The kinetics of the bromination and chlorination of acetone, diethylketone and di-isopropylketone (bromination only) have been studied at  $[X_2]_0 \approx 10^{-7}$  to  $10^{-5} M$ ; the apparent rate constants  $k_{II}^{X_2} = K_E k_2^{X_2}$  (where  $K_E$  is the keto-enol equilibrium constant) for iodination, bromination and chlorination are approximately equal. This result is attributed to diffusion-controlled kinetics. The order of magnitude of such a limiting rate constant,  $10^9 M^{-1}s^{-1}$  calculated from Smoluchowski's equation, leads to new values for  $K_E$  in solution ( $1.5 \times 10^{-8}$  for acetone) much smaller than those in the literature. The rate constants derived for enol ketonisation are then in good agreement with those from proton addition to the corresponding enol ethers.

#### INTRODUCTION

Pour l'iodation de l'acétone, de la diéthylcétone et de la diisopropylcétone, nous avons rapporté dans notre article précédent<sup>2</sup> les mesures des constantes apparentes

$$k_{II}^{I_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2^{I_2} = K_E k_2^{I_2} \quad (1)$$

correspondant au mécanisme simplifié suivant:



Pour l'acétone, en tenant compte de la constante de l'équilibre cétone-énol classiquement admise<sup>3</sup>

mais très incertaine,  $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$ , nous avons proposé la valeur  $k_2^{I_2} = 6.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$  pour l'iodation de l'énol de l'acétone. Cette valeur apparaît cependant anormale puisqu'une constante nettement plus grande, et qui pourrait correspondre à un contrôle par la diffusion des réactifs, devait être attendue de la comparaison avec les constantes de vitesse d'iodation des éthers d'énols dérivés.<sup>2</sup>

L'observation que  $k_{II}^{I_2} \approx k_{II}^{Br_2}$ , par comparaison avec les résultats de Bell *et al.*<sup>4</sup> pour la bromation de l'acétone, peut être effectivement considérée comme étant en faveur d'une telle limitation par la diffusion. Cependant, l'observation par ces mêmes auteurs,<sup>4a</sup> que  $k_{II}^{Cl_2}$  est nettement inférieure, n'est pas en accord avec une telle conclusion.

Afin d'examiner si ces propriétés observées pour l'halogénéation de l'acétone sont effectivement générales, et pour vérifier l'exactitude du résultat concernant la chloration, nous avons étudié la bromation et la chloration de l'acétone et de la diéthylcétone, ainsi que la bromation de la diisopropylcétone. En effet, pour l'instant, seule une comparaison des réactivités des différents agents d'halogénéation peut permettre d'examiner si la vitesse d'addition d'un halogène sur un énol de cétone saturée aliphatique est réellement limitée

\*Publications préliminaires, Réf 1; ce travail fait partie de la Thèse de Doctorat-ès-Sciences de J. Toullec, (Paris 1973) n° C.N.R.S AO 8694.

\*A qui doit être adressée toute correspondance.

par la vitesse de diffusion des réactifs; les réactivités des différentes entités doivent être très voisines.

### RESULTATS

#### Equation de vitesse

Les mesures cinétiques de la bromation et de la chloration ont été effectuées par la même méthode ampérométrique que celle utilisée pour l'étude cinétique de l'iodation,<sup>2</sup> pour des concentrations initiales d'halogène de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  M choisies telles que les vitesses d'halogénéation de l'énol et d'énolisation sont du même ordre de grandeur. Dans ces conditions, et lorsque la cétone est en large excès, l'équation cinétique (2) doit être vérifiée.<sup>2</sup>

$$\frac{t' - t}{[X_2]_a^t - [X_2]_a^{t'}} = \frac{1}{(k_{II}^{X_2})_g [C]} \frac{\text{Log } [X_2]_a^t - \text{Log } [X_2]_a^{t'}}{[X_2]_a^t - [X_2]_a^{t'}} + \frac{1}{k_1 [C]} \quad (2)$$

$t$  et  $t'$  sont deux instants de la réaction;  $X = \text{Br}$  ou  $\text{Cl}$ ;  $[X_2]_a = [X_2] + [X_3^-] =$  concentration analytique d'halogène, compte tenu de l'équilibre  $X^- + X_2 \rightleftharpoons X_3^-$  (constante de formation de l'anion complexe:  $K_{X_3^-}$ );  $[C] =$  concentration de cétone;  $(k_{II}^{X_2})_g = K_E(k_2^{X_2})_g =$  constante apparente globale d'halogénéation de l'énol;  $(k_2^{X_2})_g =$  constante globale d'addition de l'halogène sur l'énol, définie à partir des variations de la concentration analytique d'halogène, et tenant compte de l'intervention électrophile éventuelle de  $X_3^-$ ;  $k_1 = k_1[H^+] =$  constante apparente d'énolisation.

Nous avons observé, pour la bromation et la chloration des différentes cétones étudiées, une bonne linéarité de  $Y(t, t') = (t' - t)/([X_2]_a^t - [X_2]_a^{t'})$  en fonction de  $X(t, t') = (\text{Log } [X_2]_a^t - \text{Log } [X_2]_a^{t'})/([X_2]_a^t - [X_2]_a^{t'})$ .

#### Bromation de l'acétone, de la diéthylcétone et de la diisopropylcétone

Dans le Tableau 1, sont rassemblés les résultats obtenus pour la bromation de ces trois cétones, à différentes acidités et pour différentes concentrations de bromure alcalin. Chaque résultat indiqué correspond à la moyenne d'une dizaine de mesures indépendantes, pour différentes concentrations initiales de brome analytique dont les deux limites extrêmes sont précisées.

*Influence de la concentration de bromure alcalin.* Par analogie avec la réaction de bromation des oléfines,\* la réactivité de l'ion complexe  $\text{Br}_3^-$  doit être envisagée pour la bromation des énoles.<sup>4</sup> Dans de telles conditions, l'équation

$$(k_{II}^{Br_2})_g(1 + K_{Br_3^-}[Br^-]) = k_{II}^{Br_2} + k_{II}^{Br_3^-} K_{Br_3^-}[Br^-] \quad (3)$$

\* Voir, par exemple, Réf 5.

Tableau 1. Bromation: Résultats cinétiques ( $25^\circ\text{C} \pm 0.1$ )  
Bromation de l'acétone<sup>a</sup>

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (N)	[NaBr] (M)	$10^7 \times [Br_2]_a^{b,c}$ (M)	$10^5 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$(k_{II}^{Br_2})_g$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1.0	0.2	115-29	2.61	10.1
1.0	0.1	115-29	2.52	12.5
1.0	0.04	78-23	2.48	14.6
0.5	0.2	38-11	1.28	9.7
0.5	0.1	38-19	1.22	12.0
0.5	0.04	30-16	1.28	14.2
0.5	0.01	40-12	1.24	17.0
0.2	0.4	35-13	0.510	8.9
0.2	0.2	69-14	0.510	10.1
0.2	0.1	35-13	0.496	11.7
0.2	0.04	37-14	0.486	14.7
0.2	0.01	36-6	0.492	17.1
0.1	0.2	11.0-2.9	0.254	10.4
0.1	0.1	7.5-2.9	0.250	11.7
0.1	0.04	11.5-2.3	0.242	14.7
0.1	0.01	8.0-3.0	0.233	17.8

#### Bromation de la diéthylcétone<sup>c</sup>

1.0	0.2	38-5.8	2.43	62.5
1.0	0.1	23-5.9	2.30	70.0
1.0	0.04	24-8.0	2.48	85.0
1.0	0.02	25-6.2	2.45	90.5

#### Bromation de la diisopropylcétone<sup>d</sup>

1.0	0.2	6.3-2.5	0.143	26.4
1.0	0.1	6.8-1.9	0.148	29.9
1.0	0.04	4.6-1.9	0.149	35.1
1.0	0.02	4.5-1.8	0.148	38.2
1.0	0.01	4.7-1.6	0.152	38.8

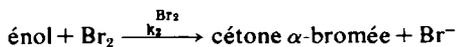
<sup>a</sup>[Cétone]  $\approx$  0.028 M.

<sup>b</sup>Domaine de variation de la concentration analytique initiale de brome.

<sup>c</sup>[Cétone] = 0.0035 - 0.0053 M.

<sup>d</sup>[Cétone]  $\approx$  0.11 M.

doit être vérifiée, correspondant à l'intervention des deux entités  $\text{Br}_2$  et  $\text{Br}_3^-$  pour la bromation de l'énol selon deux voies parallèles:



Pour les trois cétones étudiées, cette équation est bien vérifiée. Dans le Tableau 2, sont rapportés les résultats ainsi obtenus pour les constantes apparentes  $k_{II}^{Br_2}$  et  $k_{II}^{Br_3^-}$ . Ces deux constantes sont parfaitement indépendantes de l'acidité et par conséquent de la force ionique. Le rapport des constantes expérimentales mesure en fait celui des constantes élémentaires d'addition:  $k_{II}^{Br_2}/k_{II}^{Br_3^-} = k_2^{Br_2}/k_2^{Br_3^-} \approx 2$ . Il est du même ordre de grandeur que

Tableau 2. Séparation des constantes de bromation relatives au brome libre et à l'ion tribromure

Cétone	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (N)	k <sub>II</sub> <sup>Brs a</sup> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>II</sub> <sup>Brs a</sup> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Acétone	1.0	19.5	7.6
	0.5	18.7	7.9
	0.2	18.7	7.4
	0.1	18.9	7.6
Diéthylcétone	1.0	105	49
Diisopropylcétone	1.0	44	23

<sup>a</sup>Calculées avec K<sub>Brs</sub> = 16.3.<sup>6</sup>

celui observé en milieu aqueux pour la bromation d'alcènes monosubstitués très réactifs.<sup>5</sup>

*Influence de l'acidité.* Les constantes de vitesse apparentes d'énolisation k<sub>I</sub> (Tableau 1) varient linéairement en fonction de la concentration d'acide sulfurique. Elles sont, à la précision près, identiques à celles déduites de l'étude de l'iodation; ceci confirme le mécanisme énolique de l'halogénéation et indique une très bonne séparation des deux constantes apparentes k<sub>I</sub> et (k<sub>II</sub><sup>X<sub>2</sub></sup>)<sub>g</sub>.

#### Chloration de l'acétone et de la diéthylcétone

Afin d'éviter l'hydrolyse du chlore, les mesures cinétiques de la chloration ont été effectuées à forte acidité ([H<sup>+</sup>] = 1 N), et forte concentration d'ion chlorure. Dans ces conditions, la proportion d'acide hypochloreux est inférieure à 0.05%,<sup>7</sup> et l'équilibre entre le chlore et cet acide s'établit suffisamment rapidement pour ne pas perturber les mesures cinétiques.<sup>8</sup>

L'oxydation des ions chlorure n'étant pas quantitative au cours de l'électrolyse, il n'a pas été possible d'étalonner avec précision, comme pour la bromation ou l'iodation, l'intensité du courant ampérométrique en fonction de la concentration analytique de chlore. Un tel étalonnage, qui est nécessaire pour la détermination de la constante de vitesse d'énolisation, ne l'est pas pour la détermination de la constante (k<sub>II</sub><sup>Cl<sub>2</sub></sup>)<sub>g</sub>. Nous rapportons donc ici seulement les résultats concernant cette dernière constante (Tableau 3). Cependant, des valeurs approximatives de k<sub>I</sub> peuvent être obtenues en supposant un même coefficient de proportionnalité entre l'intensité du courant ampérométrique et la concentration de l'halogène pour l'iode, le brome et le chlore; en effet, pour l'iode et le brome, à concentrations analytiques égales, nous avons observé pratiquement le même courant limite de diffusion. Les constantes de vitesse d'énolisation ainsi évaluées sont bien du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des résultats pour la bromation et l'iodation.

En présence de l'ion Cl<sup>-</sup>, le chlore en solution se trouve partiellement complexé sous forme d'ion

Tableau 3. Chloration de l'acétone (25°C ± 0.1)

Acidité	[NaCl] (M)	[Cétone] (M)	10 <sup>7</sup> × [Cl <sub>2</sub> ] <sup>o a</sup> (M)	(k <sub>II</sub> <sup>Cl<sub>2</sub></sup> ) <sub>g</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
[HCl] = 1.0 N	{	0	0.014	70-15	14.3
		0	0.021	85-13	14.8
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 N	{	1.0	0.020	130-20	12.5
		1.0	0.010	130-40	11.5
		0.5	0.020	130-28	13.3
		0.5	0.010	130-40	12.7
		0.2	0.020	130-20	13.0
		0.2	0.010	130-20	12.8
		0.1	0.029	100-20	12.4
		0.1	0.022	100-20	12.4
		0.1	0.014	100-20	13.5

Chloration de la diéthylcétone (25°C ± 0.1)

[HCl] = 1.0 N	0	0.0050	42-6	103
------------------	---	--------	------	-----

<sup>a</sup>Domaine de variation de la concentration analytique initiale de chlore.

trichlorure, mais contrairement au brome, et surtout à l'iode, la constante de formation de cet ion est très faible (K<sub>Cl<sub>3</sub></sub> = 0.19),<sup>7</sup> de telle sorte que, dans nos conditions expérimentales, la proportion de chlore sous forme complexée est assez faible (16% au maximum). Dans le but d'une détermination de la constante k<sub>II</sub><sup>Cl<sub>2</sub></sup> relative au chlore libre, nous avons étudié l'influence de la concentration de l'ion Cl<sup>-</sup> de 0.1 à 1 M, mais les variations de la constante globale se sont avérées de trop faible amplitude, et les résultats trop imprécis, pour permettre une extrapolation satisfaisante. Cependant, quelle que soit la réactivité propre de l'ion trichlorure, la constante (k<sub>II</sub><sup>Cl<sub>3</sub></sup>)<sub>g</sub> doit être très voisine de k<sub>II</sub><sup>Cl<sub>2</sub></sup>, et nous la comparerons par la suite aux constantes extrapolées k<sub>II</sub><sup>Brs</sup> et k<sub>II</sub><sup>I<sub>2</sub></sup>.

Les résultats obtenus ici (Tableau 3) pour la chloration de l'acétone sont sensiblement différents de ceux rapportés précédemment par Bell et Yates,<sup>4a</sup> obtenus par une méthode potentiométrique dans des conditions expérimentales voisines. Cette différence est d'autant plus surprenante que, pour la bromation de l'acétone, ces auteurs ont obtenu des résultats très voisins des nôtres. Toutefois, le bien-fondé de nos résultats nous paraît établi puisque (a) nous observons approximativement le même rapport pour la chloration (0.146), la bromation (0.168) et l'iodation (0.153) entre les constantes k<sub>II</sub><sup>X<sub>2</sub></sup> pour l'acétone et la diéthylcétone, et que (b) l'équation cinétique (2) est bien vérifiée pour différentes concentrations initiales de chlore couvrant une gamme assez étendue. L'examen des causes éventuelles d'une telle divergence est développé dans la partie expérimentale.

## DISCUSSION

*Quasi-identité des constantes de vitesse de chloration, de bromation et d'iodation des énoles*

Le Tableau 4 met en évidence que les trois constantes apparentes  $k_{11}^{Cl_2}$ ,  $k_{11}^{Br_2}$  et  $k_{11}^{I_2}$  ont à peu près la même valeur pour chacune des cétones, ce qui a pour conséquence, compte tenu de l'équation (1), que les trois constantes élémentaires d'addition  $k_2^{Cl_2}$ ,  $k_2^{Br_2}$  et  $k_2^{I_2}$  sont approximativement égales, pour l'énole de l'acétone, pour celui de la diéthylcétone, et probablement aussi pour celui de la diisopropylcétone.

Tableau 4. Comparaison des différentes constantes apparentes de second ordre d'halogénéation des énoles ( $k_{11}^{X_2}$ )

Cétone	Chlore <sup>a</sup>	Brome <sup>b</sup>	Iode <sup>b</sup>
Acétone	$\begin{cases} 14.5 \pm 2.0^c \\ 13.0 \pm 2.0^d \end{cases}$	$18.7 \pm 1.5$	$16.5 \pm 1.5$
Diéthylcétone	$100 \pm 10^c$	$105 \pm 7$	$109 \pm 4$
Diisopropylcétone	non mesuré	$44 \pm 3$	$49 \pm 3.5$

<sup>a</sup>Constantes globales.

<sup>b</sup>Constantes extrapolées à  $[X^-] = 0$ .

<sup>c</sup> $[HCl] = 1 \text{ N}$ .

<sup>d</sup> $[H_2SO_4] = 1 \text{ N}$ ,  $[NaCl] = 0.1 - 1.0 \text{ M}$ .

Cette propriété implique que les effets de structure sur  $k_2^{X_2}$  d'un énole à l'autre sont soit négligeables, soit identiques pour les trois réactions d'addition. Nous avons récemment montré<sup>9</sup> que pour l'halogénéation des éthers d'énoles, non contrôlée par la diffusion, les effets de structure sont beaucoup plus faibles pour la bromation que pour l'iodation; ceci constitue un argument pour exclure l'hypothèse d'effets de structure identiques sur les 3 constantes de vitesse d'addition  $k_2^{X_2}$ .

L'égalité approximative des constantes de chloration, de bromation et d'iodation, et l'absence probable d'effets de structure d'un énole à l'autre, peuvent être expliquées de façon satisfaisante par une limitation de la vitesse d'addition par celle de diffusion des réactifs, énole et halogène, puisque les différences entre les coefficients de diffusion des trois halogènes doivent être faibles.

Une estimation de la constante de vitesse de bromation de l'énole de l'acétone, correspondant à la diffusion des réactifs, peut être obtenue à partir de l'équation classique de Smolouchowski,<sup>10</sup>

$$k_2^{Br_2} = \frac{4\pi N_0 \sigma}{1000} (D_{Br_2} + D_E) \quad (4)$$

où,  $\sigma$  est la distance moyenne d'approche entre les centres des molécules (assimilées à des sphères) pour qu'elles réagissent; elle peut être prise égale à 5 Å en première approximation.  $D_{Br_2} (= 1.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ <sup>11</sup> est le coefficient de diffusion du brome et  $D_E$  celui de l'énole. Ce dernier peut être évalué à

$10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , par analogie avec des molécules de même taille (par exemple des acides carboxyliques).<sup>12</sup> Ces différents paramètres étant fixés, de l'équation (4) on peut déduire la constante  $k_2^{Br_2} = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Pour les deux autres halogènes et pour les autres énoles plus volumineux, les variations du coefficient de diffusion doivent être relativement faibles. De plus, si  $\sigma$  est assimilé à la somme des deux rayons moléculaires ( $r_E + r_{X_2}$ ), et si on tient compte de l'équation de Stokes-Einstein,<sup>10</sup> qui lie le coefficient de diffusion à la viscosité du milieu et au rayon moléculaire ( $D \propto 1/r$ ), la constante  $k_2^{X_2}$  doit être proportionnelle au terme  $(r_E + r_{X_2})^2 / r_E r_{X_2}$  qui est à peu près constant pour des valeurs raisonnables de  $r_E$  et de  $r_{X_2}$ ; c'est à dire, en d'autres termes, qu'il doit y avoir une certaine compensation des influences sur  $D$  et sur  $\sigma$  de la taille de l'énole ou de l'halogène. La valeur de  $10^9$  peut alors être prise comme étant une évaluation plus générale des constantes de vitesse d'halogénéation des différents énoles.

Cependant, l'équation (4) ne tient pas compte de l'intervention éventuelle ni des interactions électrostatiques (qui doivent être faibles) entre l'halogène polarisable et le dipôle énole, ni d'un facteur purement géométrique qui, suggéré par Grunwald,<sup>10b</sup> rendrait compte ici des conditions stéréoélectroniques particulières de la réaction (nécessité d'une attaque perpendiculaire au plan nodal de l'énole). L'utilité d'un tel facteur a cependant été contestée,<sup>13</sup> et nous retiendrons, pour l'instant, la valeur  $10^9$  comme étant la plus probable pour la réaction d'addition d'un des trois halogènes.

Une telle constante de vitesse, nettement supérieure à celle calculée précédemment<sup>2</sup> pour l'iodation de l'énole de l'acétone, peut être comparée à celle que nous avons récemment obtenue pour la réaction analogue de l'iode sur l'éther éthylique dérivé:  $k_{12} = 1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>9</sup> La réactivité de l'énole vis à vis des halogènes serait ainsi, comme attendu, supérieure à celle des éthers correspondants. Une telle conclusion est en accord avec les résultats récents de Marshall et Roberts<sup>14</sup> qui permettent une comparaison<sup>2</sup> des réactivités de l'énole et de son éther dans le cas de la dimédone.

*Réactivité des ions trihalogénure*

La plus faible réactivité de l'ion tribromure par rapport au brome moléculaire (facteur de 2 environ) peut être expliquée éventuellement par une telle limitation par la diffusion s'il est tenu compte des interactions électrostatiques (qu'il est cependant difficile d'évaluer) entre l'ion et le dipôle énole car le carbone siège de la réaction est chargé négativement.

Par contre, la faible réactivité de  $I_3^-$ , ou son absence totale de réactivité, ne peut être aussi simplement expliquée; il faut invoquer sa faible réactivité propre que nous avons en particulier indiquée tout récemment pour la réaction d'ioda-

tion des éthers d'énols, réaction pour laquelle nous avons observé un rapport de 70 environ entre les constantes de vitesse relatives à  $I_2$  et à  $I_3^-$ .<sup>9</sup>

#### Taux d'énol des cétones saturées aliphatiques

Les constantes  $k_2^{X_2}$ , limitées par la diffusion, ne devant dépendre que très peu du volume moléculaire de l'énol, les constantes apparentes  $k_{II}^{X_2}$  sont proportionnelles aux constantes d'équilibre  $K_E$  (cf équation (1)). En d'autres termes, la détermination de  $k_{II}^{X_2}$  pour différentes cétones conduit à préciser les valeurs relatives de  $K_E$  d'une cétone à l'autre. Par contre, les valeurs absolues de  $K_E$ , calculées en introduisant  $k_2^{X_2}$  estimé, ne sont qu'approximatives. Les valeurs que nous indiquons dans le Tableau 5 pour l'acétone, la diéthylcétone et la diisopropylcétone sont néanmoins suffisamment certaines pour montrer que les taux d'énol sont extrêmement faibles, environ 100 fois inférieurs à ce qui a été rapporté.<sup>3</sup>

Tableau 5. Valeurs approximatives des taux d'énol de cétones saturées aliphatiques

Cétone	$K_E$ (abs.) <sup>a</sup>	$K_E$ (rel.)
Acétone	$1.5 \cdot 10^{-8}$	1
Diéthylcétone	$10 \cdot 10^{-8}$	6.6
Diisopropylcétone	$4.5 \cdot 10^{-8}$	3

<sup>a</sup>Calculées à partir de l'équation (1) avec  $k_2^{X_2} = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

De tels écarts ne sont cependant pas surprenants puisque la détermination directe du taux d'énol  $K_E$  est très délicate pour les cétones saturées, et qu'elle peut conduire à des résultats totalement erronés provenant de l'intervention de faibles quantités d'impuretés. La grande dispersion des résultats ainsi obtenus pour des cétones telles que la cyclohexanone,<sup>2,13</sup> par exemple, est ainsi extrêmement significative.

De plus, les taux d'énols de la littérature correspondent à la cétone pure<sup>15a</sup> ou à une solution

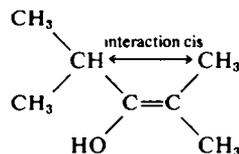
\*On peut envisager, à titre d'hypothèse pour expliquer ces écarts, que dans la cétone pure l'énol est associé à la cétone de façon similaire à une association cétone-phénol.

†Une telle évaluation suppose cependant que les stabilités des énonols 1 et 2 sont les seuls facteurs agissant sur les constantes d'énolisation. Elle ne tient pas compte, en particulier, du facteur statistique lié au nombre d'atomes H mobiles. Si l'on fait intervenir les facteurs 3 et 2 pour la méthyléthylcétone, la différence de stabilité des énonols 1 et 2 est alors de  $1.6 \text{ kcal mole}^{-1}$ .

aqueuse peu diluée;<sup>3</sup> il n'est pas exclu que leurs valeurs soient nettement plus grandes que celles en solutions très diluées.\*

L'augmentation de  $K_E$ , de l'acétone à la diéthylcétone, doit correspondre essentiellement à l'effet de stabilisation de l'énol 1 par le groupe  $\beta$ -méthyle (par rapport à  $-\text{OH}$ ), par effet d'hyperconjugaison. Cet effet, qui est alors de  $1.1 \text{ kcal mole}^{-1}$ , est en accord avec celui qui pouvait être attendu en considérant l'orientation de l'énolisation de la méthyléthylcétone.<sup>16</sup>

En effet, pour cette cétone, le rapport des constantes de vitesse d'énolisation  $(k_1)_\alpha / (k_1)_\beta = 2.5$  (c'est à dire  $(\Delta G_1^\ddagger)_\alpha - (\Delta G_1^\ddagger)_\beta = 0.55 \text{ kcal mole}^{-1}$ ). Il doit donc correspondre à une stabilisation de 1 par rapport à 2 de  $1 \text{ kcal mole}^{-1}$  environ, puisque l'état de transition est à peu près à mi-chemin<sup>17,18</sup> entre l'acide conjugué de la cétone et l'énol.† En outre, cet effet sur la stabilité de l'énol correspond aussi approximativement à la différence de stabilité de  $1.4 \text{ kcal mole}^{-1}$  entre les deux énonols 1 et 2<sup>19</sup> obtenue par un calcul théorique. Cet effet d'hyperconjugaison est partiellement compensé pour l'énol de la diisopropylcétone par l'intervention d'un effet stérique cis, correspondant aux interactions cis des substituants méthyle et isopropyle:



#### Constantes de vitesse de cétonisation des énonols

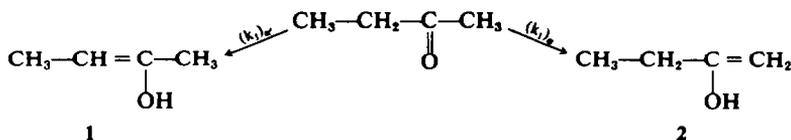
Les constantes de vitesse de cétonisation des énonols peuvent être déterminées à partir des constantes de vitesse d'énolisation et des constantes d'équilibre  $K_E$  (Tableau 6).

Ces résultats indiquent que la constante de vitesse de cétonisation est fortement diminuée par

Tableau 6. Constantes absolues et relatives de vitesse de cétonisation des énonols

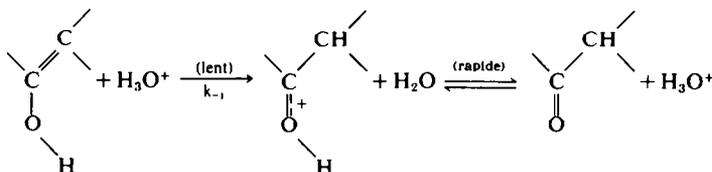
Enols	$k_1^a$	$k_{-1}$ (abs.) <sup>a</sup>	$k_{-1}$ (rel.)
$\text{Me}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$	$2.5 \times 10^{-5}$	1700	1
$\text{Et}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{Me}$	$2.4 \times 10^{-5}$	240	0.14
$\text{iPr}-\text{C}(\text{OH})=\text{CMe}_2$	$0.15 \times 10^{-5}$	33	0.02

<sup>a</sup>Définies pour  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ N}$  (unité de temps: la seconde).

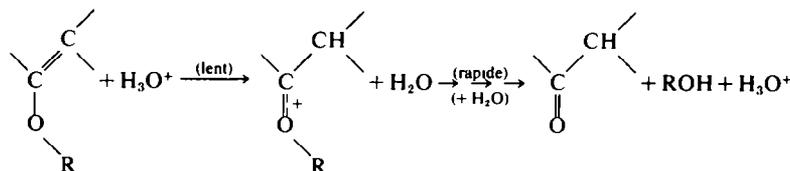


substitutions progressives. De tels effets, sensiblement de même amplitude, ont été observés pour l'hydrolyse des éthers d'énols, dont l'étape lente, l'addition du proton sur la double liaison,<sup>20,21</sup> est identique à celle de la cétonisation des énols, si l'énolisation suit un mécanisme en deux étapes, à transferts successifs de protons:

*Mécanisme de la cétonisation des énols:*



*Mécanisme de l'hydrolyse des éthers d'énols:*



Une telle diminution de la constante de vitesse d'hydrolyse pour les éthers vinyliques  $\beta$ -substitués ( $\text{H}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CR}^1\text{R}^2$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{Me}$ ) (Tableau 7) a été attribuée aux effets d'hyperconjugaison qui modifient la stabilité de l'ion alcoxy-carbonium<sup>21, 22</sup> et celle de l'éther.<sup>22</sup>

Tableau 7. Effets de substituants  $\beta$ -méthyle sur les constantes de vitesse d'hydrolyse des éthers vinyliques  $\beta$ -substitués (25°C)

Ether	Constante catalytique d'hydrolyse par l'ion $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{H}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$	1 <sup>a</sup>
$\text{H}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}-\text{Me}$ { cis	0.25 <sup>a, b</sup>
$\text{H}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CMe}_2$ { trans	0.082 <sup>b</sup>
	0.025 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Réf 23.

<sup>b</sup>Réf 21b.

Par analogie, pour la cétonisation des énols, et puisque dans les deux cas la structure de l'état de transition est "à mi-chemin" entre le substrat et l'ion intermédiaire,<sup>17, 20, 21a</sup> la diminution de la constante de cétonisation doit être attribuée à deux facteurs de type hyperconjugatif agissant dans le même sens (a) stabilisation de l'énol, (b) diminution de la stabilité de l'ion hydroxycarbonium, par réduction du nombre d'atomes H en position d'hyperconjugaison. L'additivité des effets est alors particulièrement significative; les premières substitutions méthyle, de l'acétone à la diéthylcétone,

provoquent une diminution d'un facteur 7 environ et les substitutions supplémentaires, de la diéthylcétone à la diisopropylcétone, d'un facteur 7 identique. Cependant, on n'explique pas, à ce stade, que n'intervienne pas l'effet stérique cis qui devrait correspondre à une augmentation de la constante de cétonisation (décompression stérique).

En ce qui concerne la valeur absolue de la constante de cétonisation de l'énol de l'acétone, une comparaison très instructive peut être faite avec l'hydrolyse des éthers dérivés; en particulier, la constante d'hydrolyse du méthoxy-2 propène (970  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour la constante catalytique de  $\text{H}_3\text{O}^+$ )<sup>21a</sup> est du même ordre de grandeur que la valeur de 1700 déduite pour la constante de cétonisation de l'énol de l'acétone. Cette propriété confirme notre conclusion d'une limitation par la diffusion et notre évaluation des constantes  $k_2^x$  puisque, récemment, Lienhard et Wang<sup>24</sup> ont montré que la constante catalytique de  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour la cétonisation de l'énol de la cyclohexanone (56  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) n'est que légèrement supérieure à la constante d'hydrolyse de l'éther méthylique correspondant (47  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

Ainsi, les constantes de vitesse déduites pour la cétonisation des énols sont en parfait accord avec les résultats concernant l'hydrolyse des éthers d'énols, tant en ce qui concerne les effets structuraux que les valeurs absolues. Au contraire, si la valeur de  $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$  classiquement admise, était prise en considération, la constante  $k_{-1} = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  déduite ne serait pas cohérente avec les résultats cinétiques de l'hydrolyse des éthers.

*Grandeurs thermodynamiques d'activation*

La conclusion d'un contrôle de la vitesse d'halogénéation par la diffusion des réactifs conduit à ré-examiner les résultats<sup>2</sup> concernant l'influence de la température sur les deux constantes  $k_1$  et  $k_{II}^2$  mesurées pour l'iodation, et que l'on peut généraliser aux trois réactions d'halogénéation:  $\Delta H_1^* =$

18.7 kcal mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S_1^* = -16.5$  u.e.,  $\Delta H_{II}^* = 14.3$  kcal mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{II}^* = -5.0$  u.e.

Pour une réaction dont la vitesse est limitée par la diffusion des réactifs, telle que l'halogénéation des énols, l'effet de la température sur la constante de vitesse provient des variations de la viscosité ( $\eta$ ) du solvant qui suit approximativement une loi exponentielle  $\eta = be^{B/RT}$  avec  $B = 4.0$  kcal mole<sup>-1</sup> pour l'eau à 25°C.<sup>10a</sup>

Compte tenu de l'équation de Stokes-Einstein, liant les coefficients de diffusion à la viscosité, ceci conduit à une enthalpie d'activation apparente:  $\Delta H_2^* \approx B \approx 4.0$  kcal mole<sup>-1</sup>.<sup>10a</sup> Par conséquent puisque  $k_2^*$  est évalué à  $10^9$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>,  $\Delta S_2^*$  peut être estimé à -4 u.e. environ.

D'après l'équation (1):  $\Delta G_{II}^* = \Delta G_E^* + \Delta G_2^*$ ; par identification des termes enthalpiques et entropiques,  $\Delta H_E = 10.3$  kcal mole<sup>-1</sup> et  $\Delta S_E = -1$  u.e. peut être déduit pour l'équilibre cétone-énol de l'acétone. En corollaire, les valeurs  $\Delta H_{-1}^* = 8.4$  kcal mole<sup>-1</sup> et  $\Delta S_{-1}^* = -15.5$  u.e. doivent correspondre approximativement aux enthalpie et entropie d'activation pour la cétonisation de l'énol. Ces grandeurs peuvent être comparées à  $\Delta H^* = 11.3$  kcal mole<sup>-1</sup> et  $\Delta S^* = -8.3$  u.e., mesurées par Sagatys<sup>25</sup> pour l'hydrolyse de l'éthoxy-2 propène, à partir des variations de la constante catalytique de l'ion hydroxonium. Ainsi, bien que les enthalpies libres d'activation soient voisines entre-elles pour les réactions d'addition sur la double liaison des énols et de leurs éthers, il n'en est pas de même pour les enthalpies et entropies d'activation. Que de telles différences appréciables existent, en particulier pour l'entropie, n'est à vrai dire pas surprenant si l'on considère que la solvation par liaison hydrogène de l'ion hydroxycarbonium, formé dans l'étape lente de la cétonisation, est très différente de celle de l'ion alcoxycarbonium, intermédiaire de l'hydrolyse. En d'autres termes, la cétonisation de l'énol est accompagnée d'une plus grande réorganisation du solvant (avec pour conséquence une plus grande entropie d'activation) que l'hydrolyse de l'éther dérivé.

En conclusion, bien qu'elle ne constitue pas une preuve absolument formelle, la quasi-identité des constantes élémentaires de vitesse d'addition des trois halogènes, chlore, brome et iode sur les énols simples de cétones saturées, rend très probable la limitation de la vitesse par la diffusion des réactifs. Cette présomption est amplement confirmée par les différentes conséquences; en particulier, les constantes de cétonisation, déduites de notre étude cinétique sont alors en parfait accord avec ce qui est connu de la réactivité des énols et de leurs éthers.

Une telle conclusion est très importante puisqu'elle permet, entre autres, d'évaluer en solution diluée les constantes d'équilibre cétone-énol qui apparaissent nettement plus faibles que celles estimées jusqu'ici, et de réexaminer, d'après ces

nouveaux renseignements, le processus de la tautomérisation céto-énolique. Par exemple, des corrélations linéaires de pente unité entre  $\log k_{II}^{Br}$  et  $\log k_I$ , comme celles que nous avons précédemment rapportées pour une large famille de cétones aliphatiques,<sup>26</sup> sont alors particulièrement significatives puisqu'elles correspondent à des relations linéaires entre les enthalpies libres pour l'équilibre cétone-énol et pour l'état de transition de l'énolisation.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

*Réactifs.* L'acide chlorhydrique est de qualité "suprapur" (Merck). Pour les autres réactifs, cf. réf. 2.

*Mesures cinétiques.* La technique de mesure ainsi que la méthode de calcul sont identiques à celles indiquées pour l'étude de la réaction d'iodation (cf. réf. 2). Cependant, pour la chloration, la technique est plus délicate puisque pour une différence de potentiel de 150 à 200 mV entre les deux électrodes de mesure, l'intensité à concentration nulle ( $i_0 = 1$  à  $2 \mu A$ ) n'est nullement négligeable, ce qui limite la sensibilité de la méthode de dosage ( $[Cl_2]_0 \geq 5 \times 10^{-7}$  M).

Pour la chloration de l'acétone, nous avons cherché à expliquer les différences appréciables de nos résultats par rapport à ceux précédemment rapportés par Bell et Yates.<sup>4a</sup> Mise à part la méthode de dosage du chlore (ampérométrie au lieu de potentiométrie), les deux techniques ne se distinguent que par le mode d'introduction du chlore: électrolyse d'une solution d'ions chlorure au lieu de l'introduction d'une solution concentrée de chlore. Cependant, quelques mesures selon cette méthode [solution concentrée fraîchement préparée par barbottage de chlore produit par action d'acide chlorhydrique concentré (suprapur) sur du permanganate de potassium (R.P.)] ont conduit à des résultats absolument identiques à ceux obtenus lorsque le chlore est produit par électrolyse. Pour toutes ces mesures cependant, et contrairement à Bell et Yates, nous avons toujours introduit le chlore en quantité juste suffisante pour atteindre la concentration  $[Cl_2]_0$  correspondant aux conditions de mesures. Par contre, si le chlore est introduit en excès (20 à 50 fois la concentration nécessaire) et si la courbe de décroissance de la concentration de chlore n'est suivie qu'à partir de la concentration  $[Cl_2]_0$ , on observe un inattendu et net ralentissement apparent de la réaction. Dans ces conditions, l'équation cinétique (2) n'est pas vérifiée et le phénomène est peu reproductible. Des mesures normales ne peuvent alors être réeffectuées qu'après une attente de plusieurs minutes, les électrodes restant en présence de la solution de cétone, ce qui permet de suggérer que ce ralentissement anormal peut provenir de phénomènes d'adsorption aux électrodes ou aux parois (restitution lente du chlore adsorbé); ils expliqueraient les divergences de nos résultats avec ceux de Bell et Yates.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. E. Dubois et J. Toullec, *Tetrahedron Letters* 3373, 3377 (1971)
- <sup>2</sup>J. Toullec et J. E. Dubois, article précédent
- <sup>3</sup>G. Schwarzenbach et C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta* 30, 669 (1947)
- <sup>4a</sup>R. P. Bell et K. Yates, *J. Chem. Soc.* 1927 (1962); R. P. Bell et G. G. Davis, *J. Chem. Soc.* 902 (1964); R. Yates et W. Wright, *Canad. J. Chem.* 41, 2882 (1963)

- <sup>5</sup>E. Bienvenüe-Goëtz et J. E. Dubois, *Tetrahedron* **24**, 6777 (1968); G. Barbier et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.* **65**, 1989 (1968)
- <sup>6</sup>J. E. Dubois et F. Garnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1715 (1965)
- <sup>7</sup>G. Zimmerman et F. C. Strong, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2063 (1957)
- <sup>8</sup>M. Eigen et K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1355 (1962)
- <sup>9</sup>G. Barbier, J. Toullec et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 3629 (1972)
- <sup>10</sup>E. A. Moelwyn-Hughes, *The Chemical Statics and Kinetics of Solutions*, pp. 98-113. Academic Press, Londres (1971); <sup>9</sup>E. Grunwald, *Progress in Physical Organic Chemistry*, (Eds. S. G. Cohen, A. Streitwieser et R. W. Taft), Vol. 3, 317. Interscience, New York (1965)
- <sup>11</sup>W. J. Albery, M. L. Hitchman et J. Ulstrup, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2831 (1968)
- <sup>12</sup>W. J. Albery, A. R. Greenwood et R. F. Kibble, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 360 (1967)
- <sup>13</sup>S. R. Logan, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1712 (1967)
- <sup>14</sup>D. R. Marshall et T. R. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, 797 (1971)
- <sup>15a</sup>A. Gero, *J. Org. Chem.* **19**, 469, 1960 (1954); <sup>b</sup>J. E. Dubois et G. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 682 (1965); <sup>c</sup>R. P. Bell et P. W. Smith, *J. Chem. Soc.* 241 (1966)
- <sup>16</sup>C. Rappe et W. H. Sachs, *J. Org. Chem.* **32**, 3700 (1967); C. Rappe, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2236 (1966)
- <sup>17</sup>J. E. Dubois et J. Toullec, *Chem. Comm.* 478 (1969); et à paraître
- <sup>18</sup>C. G. Swain et A. S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2154 (1961)
- <sup>19</sup>W. H. Sachs et C. Rappe, *Tetrahedron Letters* 2921 (1968)
- <sup>20</sup>D. M. Jones et N. F. Wood, *J. Chem. Soc.* 5400 (1964); A. J. Kresge et Y. Chiang, *J. Chem. Soc.* 53 (1967)
- <sup>21a</sup>P. Salomaa, A. Kankaanperä et M. Lajunen, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1790 (1966); <sup>b</sup>P. Salomaa et P. Nissi, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1386 (1967); <sup>c</sup>T. Okuyama, T. Fueno, H. Nakatsuji et J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5826 (1967)
- <sup>22</sup>A. J. Kresge, H. J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2818 (1972)
- <sup>23</sup>A. J. Kresge, D. S. Sagatys et H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4174 (1968)
- <sup>24</sup>G. E. Lienhard et T.-C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1146 (1969)
- <sup>25</sup>D. S. Sagatys, Ph.D. Thesis, Chicago, Illinois, Univ. Microfilms n° 70-10, 143 p. 126 (1970)
- <sup>26</sup>J. E. Dubois, P. Alcais, R. Brouillard et J. Toullec, *J. Org. Chem.* **36**, 4129 (1971); et à paraître