

TAUTOMERIE CETO-ENOLIQUE DU TRIACETYLMETHANE

M. DREYFUS* et F. GARNIER

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 7 July 1973; Received in the UK for publication 13 July 1973)

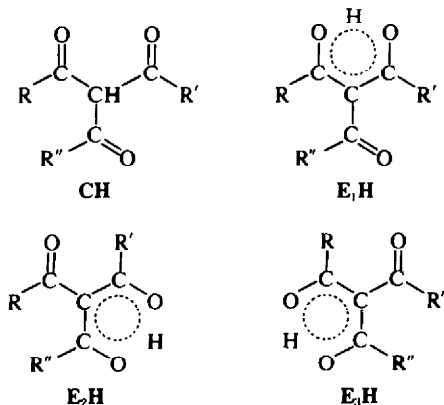
Résumé—La tautomérie céto-énolique du triacétylméthane a été examinée, dans sept solvants différents, par RMN et par halogénéation. La forme cétonique est présente en proportion appréciable, particulièrement dans l'eau (43% à 22°C). On a examiné la cinétique d'interconversion éno-cétone, par une méthode spectroscopique, ainsi que la cinétique d'halogénéation du tautomère cétonique, dans l'eau. Les deux types de mesures sont cohérentes avec le même mécanisme pour l'interconversion éno-cétone. Ce mécanisme est analogue à celui déjà observé pour les composés β -dicarbonylés.

Abstract—Keto-enol tautomerism of triacetylmethane in seven solvents has been investigated, both by NMR and by a bromometric method. The keto form was present in all solvents, and particularly in water (43% at 22°C). Kinetics of keto-enol equilibration was studied spectroscopically. Rates for bromination of the keto-form and for keto-enol interconversion were consistent with the same mechanism for the latter reaction. This mechanism is analogous to that already reported for other β -dicarbonyl compounds.

INTRODUCTION

Contrairement à celui des composés β -dicarbonylés, l'équilibre céto-énolique des β -tricétones a jusqu'ici fait l'objet de peu de travaux, probablement parce que leur énoilisation a été décrite comme complète.^{1,2} Pour cette raison aussi, le mécanisme de l'interconversion éno-cétone dans l'eau, très étudié dans le cas des composés β -dicarbonylés,^{3,5} du fait des informations qu'on pouvait en tirer sur la vitesse des réactions acide-base,⁶ n'a jamais été examiné dans le cas des β -tricétones.

Une tricétone typique peut en principe exister sous plusieurs formes tautomères:



triacétylméthane ($R = R' = R'' = CH_3$) qui ne présente qu'un énoil, et concluait que le produit était complètement énoilisé en solution aqueuse. Vers la même époque, Böhme et Fischer⁸ trouvaient par une méthode bromométrique qu'à $-7^\circ C$, dans l'éthanol, le taux d'énoil est de 0.89. Plus tard, Forsen *et al.*¹ ont examiné le triacétylméthane (TAM) dans divers solvants par spectroscopie de RMN, et écrivent que le "triacétylméthane est complètement énoilisé en solution". Dans le liquide pur, cependant, ils observent un faible signal peut-être dû à 5% de forme cétonique. Par ailleurs, il est prouvé que ce comportement n'est pas général pour les tricétones. Ainsi Nonhebel⁹ observe que les pivaloyldiacétylméthanes ($R = tBu$) sont complètement cétonisés en solution dans $CDCl_3$.

Le mécanisme n'ayant pas été discuté, et même les résultats obtenus pour le taux d'énoil étant peu cohérents, nous avons entrepris l'étude générale du comportement du TAM dans l'eau; dans ce but nous avons déterminé dans un premier temps le taux d'énoil dans une série de solvants de polarité différente. Puis nous avons étudié la vitesse de la conversion éno-cétone dans l'eau par une méthode spectroscopique directe. Ces résultats joints à ceux obtenus par la méthode classique d'halogénéation nous amèneront à proposer pour cette transformation céto-énolique, le même mécanisme que celui qui a été observé dans le cas des composés β -dicarbonylés. Nous montrerons enfin que ces mesures cinétiques permettent une détermination directe et précise du taux d'énoil, suivant une méthode qui peut être généralisée à tous les composés β -dicarbonylés.

En outre dans un solvant hydroxylé, l'existence d'acétals ou d'hydrates ne peut être a priori exclue.

Dans un travail ancien, Schwarzenbach et Lutz⁷ avaient examiné la plus simple des tricétones, le

PARTIE EXPERIMENTALE

Triacétylméthane¹

Le triacétylméthane a été purifié par distillation fractionnée sous vide (Eb 83°C/7 mm; $\eta_D^{25} = 1.486$) et conservé sur Na₂SO₄ sec en présence d'un peu d'hydroquinone, à -18°C. La pureté ne peut pas être estimée par CPV en raison de l'instabilité thermique du produit.

Il a été observé que les solutions de TAM dans l'eau évoluent rapidement suivant la réaction: $\text{CH}(\text{COCH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$. Cette hydrolyse irréversible est plus rapide en milieu acide, quoique sa vitesse paraît tendre vers un palier aux fortes acidités ($k = 0.104 \text{ mn}^{-1}$ dans HCl 0.1M à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Elle est facilement mise en évidence par RMN dans H₂O ou encore par potentiométrie: une solution de TAM fraîchement préparée a un pK d'environ 6, tandis qu'après quelques heures on observe deux acidités successives, de pK 4.7 et 8.9. Cette hydrolyse est assez lente pour ne pas gêner les mesures de RMN mais en revanche il a été nécessaire d'en tenir compte dans les mesures cinétiques, elle rend aussi impossible un contrôle direct de la pureté par acidimétrie. Aussi a-t-on procédé indirectement: une quantité pesée de TAM est dissoute dans une solution légèrement acide (HCl 10⁻³N); après hydrolyse complète l'acide acétique formé est dosé par NaOH titré; l'accord entre le volume versé et le volume calculé à partir de la masse moléculaire du TAM (142) a toujours été meilleur que 99%.

Spectroscopie de RMN

Les spectres RMN ont été réalisés sur les appareils JEOL JNM-C-60 HL (60 MHz) ou JNM-PS-100* (100 MHz). Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique, sans autre purification. Les solutions sont 0.5N en tricétone, et ont été préparées environ 12 h à l'avance, à l'exception des solutions aqueuses, pour laisser à l'équilibre cétone-énol le temps de s'établir. Le TMS a été utilisé comme référence interne, sauf dans l'eau, où le 2,2 diméthyl-2 silapentane-5 sulfonate (DSS) a été utilisé.

Spectroscopie UV

La cinétique d'établissement de l'équilibre cétonique dans l'eau a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV Cary 15, équipé d'une cuve thermostatée de 1 cm de trajet optique et pourvue d'un système d'agitation; le procédé utilisé est le même que pour l'acétylacétone.¹⁰ 15 à 20 μl d'une solution environ 10⁻² M l⁻¹ de TAM dans le dioxanne, sont injectés rapidement dans une cuve UV contenant 2 cc de la solution aqueuse dans laquelle on désire étudier la vitesse d'équilibration cétone-énol; l'absorbance initiale est voisine de 1 et la proportion de dioxanne dans la solution n'excède pas 1%. Si l'on suit la variation de l'absorbance à 277 m μ (ce qui correspond au λ_{max} de l'énol) on assiste à deux phénomènes successifs (a) une baisse rapide de l'absorbance (A) attribuée à l'établissement de l'équilibre $\text{CH} \xrightleftharpoons[k]{c} \text{EH}$, moins déplacé vers la droite dans l'eau que dans le dioxanne. L'absorbance finale (A_c) est environ 60% de sa valeur initiale; puis (b) une évolution beaucoup plus lente de la densité optique par suite de la décomposition du produit en acide acétique et acétylacétone (beaucoup moins énolisé que le TAM).

La cinétique de l'établissement de l'équilibre

$\text{EH} \rightleftharpoons \text{CH}$ a été suivie dans des solutions d'acide chlorhydrique 10⁻¹N, 10⁻²N et 10⁻³N, ainsi que dans des solutions de tampon acétate à concentration variable; la force ionique (0.1) était toujours maintenue constante avec NaCl. La température était de $16^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. Quelques expériences ont aussi été effectuées à 25°C en milieu acide, la force ionique étant maintenue à 0.25 avec KCl. On a porté $\text{Log}(A - A_\infty)$ en fonction du temps en tenant compte, dans les milieux les plus acides ($C_{\text{H}^+} > 10^{-2}\text{N}$) d'une correction sur A_∞ pour tenir compte du phénomène de décomposition. Les graphes obtenus sont linéaires, et leur pente donne la valeur de ($k + \bar{k}$). La reproductibilité des constantes de vitesse ainsi obtenue est le plus souvent meilleure que 3%.

Mesures de bromation couloampérométriques

Cette technique a été utilisée pour mesurer le taux d'énol du TAM dans divers solvants, et d'autre part pour mesurer la vitesse d'halogénéation de la forme cétone dans l'eau et la comparer à la vitesse d'énolisation observée spectroscopiquement. Nous donnons ici une brève description de la méthode exposée ailleurs.¹¹ Dans une cellule contenant une solution aqueuse de NaBr (0.1 N) légèrement acidifiée (10⁻³N), on génère à volonté du brome par oxydation coulométrique de l'ion bromure. On mesure à chaque instant le courant limite de réduction de Br₂ sur une électrode tournante de platine. L'intensité de ce courant est enregistrée toutes les demi-secondes à l'aide d'une imprimante rapide; sa valeur est, dans nos conditions opératoires, proportionnelle à la concentration en brome, ce qui permet de la mesurer en fonction du temps. La concentration en Br₂ avant expérience a varié de 0.3×10^{-3} à 1.4×10^{-3} M/l, suivant les essais. En l'absence d'addition de tout réactif, on observe une lente décroissance de C_{Br₂} due à l'oxydation d'impuretés présentes à faible concentration. Si on injecte alors dans la cellule, à l'aide d'une seringue micrométrique, une solution de TAM dans le solvant étudié, de telle façon que la concentration de TAM soit en défaut par rapport à celle du brome, on observe deux phénomènes successifs (a) d'abord une chute immédiate de C_{Br₂} due à la bromation de l'énol; puis (b) une baisse plus lente, par suite de la bromation de la cétone. Au total, on constate qu'à l'incertitude expérimentale près ($\pm 3\%$), une mole de Br₂ est consommée par mole de tricétone.

Des courbes donnant la concentration du brome en fonction du temps sont représentées sur la Fig 1 pour l'injection d'une solution de TAM (a) dans l'eau (b) dans le méthanol (c) dans le dioxanne. La fraction du brome absorbée instantanément (courbe E) permet de calculer le taux d'énol tandis que la différence des ordonnées des courbes C et S donne en fonction du temps la concentration de tautomère CH non bromé, c'est-à-dire la courbe de réaction de CH avec le brome. En examinant l'absorption "naturelle" de brome lorsque l'on n'ajoute pas de substrat, on constate que la vitesse de cette consommation n'est pas tout à fait indépendante de la concentration en brome, et de plus, pour une concentration donnée, elle est plus grande après qu'avant une expérience, ce qui indique sans doute que les groupements Me du substrat réagissent lentement avec le brome. Dans ces conditions, on commet probablement une petite erreur systématique en assimilant l'absorption "naturelle" pendant la bromation du substrat (courbe S) à une droite de pente égale à la vitesse de la consommation en brome quand la réaction C est jugée terminée. Cette incertitude sur la courbe S constitue la principale difficulté d'interprétation des mesures.

*La maison JEOL-FRANCE a obligeamment mis cet appareil à notre disposition.

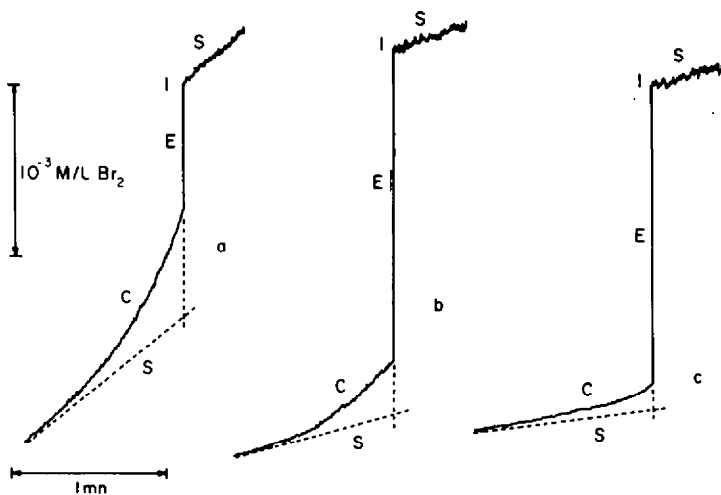


Fig 1. Courbes donnant la concentration de Br_2 en fonction du temps au cours d'expériences de bromation ampérométrique. S: consommation "naturelle"; I: injection; E: bromation de l'énol; C: bromation de la cétone. (a) solution de TAM dans l'eau; (b) dans le méthanol; (c) dans le dioxanne.

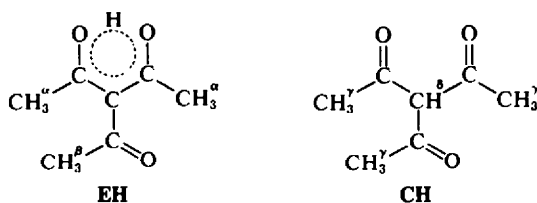
Les taux d'énol indiqués dans le Tableau 1 représentent la moyenne de 3 à 5 essais; l'incertitude citée, est le plus grand écart observé à la valeur moyenne. Les solutions de TAM dans les solvants étudiés sont environ 10^{-2} M; elles ont été préparées suffisamment à l'avance pour que l'équilibre céto-énolique soit établi. Cela a été confirmé par spectroscopie UV (éthanol et méthanol) ou bien par dosage de l'énol dans les solutions préparées depuis plus ou moins longtemps (dioxanne). Les solutions aqueuses ont été préparées aussitôt avant l'essai, et la manipulation a été effectuée moins de deux minutes après, ce qui laisse à l'équilibre énol-cétone le temps de s'établir, mais limite autant que possible l'hydrolyse du substrat.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous discuterons d'abord les résultats obtenus sur la constante d'équilibre céto-énolique, dans l'eau et dans d'autres solvants; puis nous exposerons les résultats des mesures cinétiques et le mécanisme qu'elles suggèrent pour la conversion énol-cétone; enfin ces mesures nous amèneront à proposer une méthode cinétique pour évaluer la constante d'équilibre d'énolisation dans l'eau.

Schwarzenbach et Lutz⁷ avaient annoncé que le TAM était complètement énolisé dans l'eau. Cependant, comme le montre la Fig 1a, lorsqu'une solution de TAM est ajoutée à une solution aqueuse de brome en excès, seule une fraction de la quantité théorique de brome est instantanément consommée, par réaction très rapide avec l'énol, ce qui montre que le TAM n'est pas complètement énolisé en solution aqueuse. Afin de voir si ce résultat était général, nous avons entrepris la mesure du taux d'énol par deux méthodes, spectroscopie de RMN et bromométrie, dans une série de 7 solvants de polarité différente: TAM pur, CCl_4 , dioxanne, éthanol, méthanol, mélange acétone-eau à 25% d'eau, eau pure. Dans tous les cas nous avons

pu montrer que l'énolisation du produit n'était pas complète. La difficulté de détecter CH en RMN (qui a fait affirmer à Forsen et Nilsson que le TAM est "complètement énolisé en solution") provient de ce que ses neuf protons H^γ ont exactement le même déplacement chimique que les protons H^α . Aucun épaulement n'est visible sur les spectres en solution (CCl_4), même à 100 MHz. On peut cependant détecter CH grâce au faible pic dû à H^δ , toujours présent, et aussi grâce au fait que le pic de H^α est toujours plus de deux fois plus intense que celui de H^β : on a ainsi deux moyens d'évaluer le taux de cétonisation (Fig 2).



Dans l'eau (Fig 3) ou dans les mélanges acétone-eau, les groupements Me de l'énol deviennent équivalents à cause de l'échange rapide du proton énolique avec le solvant; on observe alors un signal moyenné pour H^α et H^β , ce qui dégage le pic des protons H^γ . A très haute résolution, ce signal semble être un doublet mal résolu par suite du couplage entre H^γ et H^δ ($J_{\gamma\delta} = 0.3$ Hz). Des couplages analogues ont été observés pour d'autres cétones¹² (voir aussi sur la Fig 3 le triplet de $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$).

L'intégration (peu précise en raison du recouvrement des signaux) permet d'évaluer à 60% environ le taux d'énol dans l'eau à 0°C.

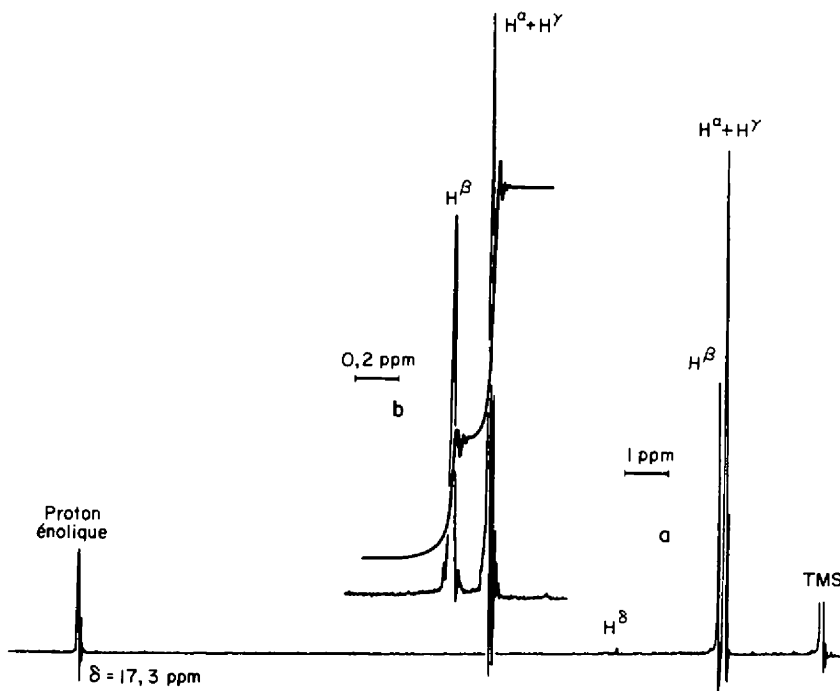


Fig 2. Spectres RMN du TAM en solution 0.5 M dans CCl_4 . (a) spectre général; (b) détail montrant les signaux des groupes Me avec intégration.

Nous pensons que ces spectres excluent l'existence d'hydrates. Un groupement Me en α par rapport à un carbonyle hydraté résonne à 0.8 ou 1 ppm à champ fort par rapport au même groupement non hydraté;¹² or, on ne distingue qu'un seul type de Me pour chacun des deux tautomères EH et CH, et de plus ces signaux ont même déplacement chimique en solution aqueuse ou non, ce qui exclut la possibilité d'un échange rapide entre tautomère hydraté et non hydraté.

L'accord entre les mesures de taux d'énol obtenues par RMN et par bromation couloampérométrique est satisfaisant dans les solvants où les deux méthodes ont été utilisées, ce qui

confirme les résultats. La méthode chimique, si elle est moins spécifique, est beaucoup plus précise, surtout dans les solvants où le taux de cétonisation est très faible. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Afin d'analyser l'évolution de ce taux d'énol avec le solvant, nous avons utilisé l'équation proposée par Powling et Bernstein¹³ qui permet, à partir d'un modèle électrostatique, d'exprimer l'enthalpie de tautomérisation en fonction de la constante diélectrique du solvant:

$$\Delta H_{(\text{solvant})} = \Delta H_{\text{gaz}} + \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \frac{1}{V} (\mu_1^2 - \mu_2^2) \quad (1)$$

Tableau 1

Température (°C)	Solvant	Taux d'énol observé
22	Liquide pur	ca. 94% (RMN)
27	CCl_4	ca. 92% (RMN)
27	Dioxanne	ca. 90% (RMN)
22	Dioxanne	92.2 ± 1% (Bromation)
-7	Ethanol	89% (Bromation) ^a
22	Ethanol	88 ± 2% (Bromation)
22	Méthanol	84 ± 1% (Bromation)
0	Eau (x = 0.25)	
	Acétone d ₆ (x = 0.75)	ca. 80% (RMN)
0	Eau	ca. 60% (RMN)
22	Eau	57 ± 1% (Bromation)

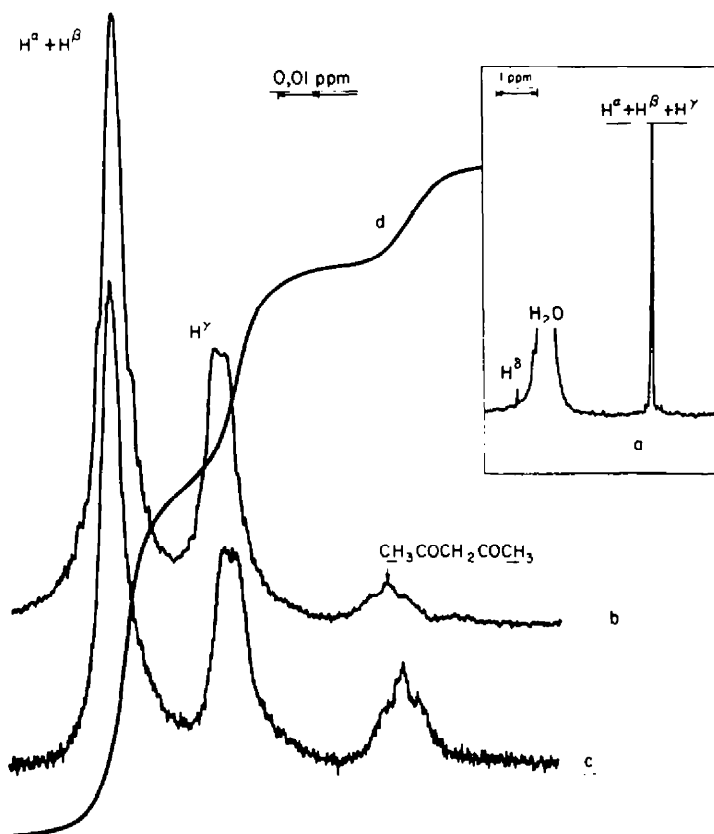


Fig 3. Spectre RMN du TAM en solution 0.5 M dans l'eau à 0°C. (a) spectre général; (b) détail montrant les signaux des groupements Me 10 min après la mise en solution; (c) idem après 40 min.; (d) intégration correspondant à c.

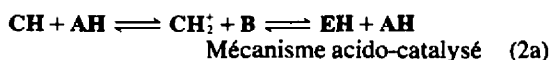
où V est le volume molaire du soluté* et les moments dipolaires des deux tautomères sont μ_1 et μ_2 .

Si l'on admet que l'entropie de la réaction varie peu d'un solvant à l'autre, on arrive à la conclusion que les solvants de forte constante diélectrique favorisent le tautomère le plus polaire. Or, on constate que si l'on néglige les variations des conditions expérimentales entre les mesures citées dans le Tableau 1 (température et concentration notamment) le taux d'énol baisse régulièrement quand la constante diélectrique augmente. Une interprétation quantitative de la variation du taux d'énol avec le solvant à l'aide de l'équation 1, comme celle que tentent Burdett et Rogers,¹⁴ nous paraît trop ambitieuse car le modèle électrostatique sur lequel repose cette équation est assez grossier.

Il ne peut pas tenir compte d'interactions spécifiques soluté-substrat (solvatation par liaison H), et de plus nous avons observé que le déplacement chimique du proton H^b de CH était fortement sensible au solvant,[†] ce qui indique que probablement le moment dipolaire de la forme cétone varie d'un solvant à l'autre. Qualitativement, cependant, le modèle électrostatique permet de déduire que la forme énol du TAM a un moment dipolaire plus faible que celui de la forme cétone; on arrive à une conclusion analogue pour les autres composés β -dicarbonylés, à partir des mesures de taux d'énol dans différents solvants.^{13,14}

Mécanisme de l'interconversion céto-énolique du TAM dans l'eau

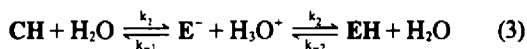
La transformation céto-énolique des composés carbonylés procède par l'une ou l'autre des deux voies suivantes:⁵



*Il y a controverse sur la signification exacte de V ; voir Réfs 2 et 13.

[†]Ainsi on observe pour δ_H 4.70 ppm (CCl_4 , 27°); 4.90 (Dioxanne 27°) 5.20 (TAM pur); 5.35 (Acétone d_6 , 34°); 5.51 (mélange Acétone- d_6 -eau de fraction molaire en eau 0.25, 0°); 5.60 (eau, 0°). Cette variation suggère l'existence d'une faible liaison $\text{S} \dots \text{HCX}$; S étant une molécule de solvant. Un effet analogue a été observé pour HCl .¹⁵

Dans le cas où la catalyse acide est imperceptible, on admet que la réaction "naturelle" observée en milieu acide en l'absence de toute base, est en fait catalysée par H₂O agissant comme base; le mécanisme s'écrit alors:



Jusqu'ici la cinétique de la transformation $\text{CH} \xrightleftharpoons[k]{k} \text{EH}$, a été surtout étudiée indirectement:

en général la vitesse d'halogénéation de CH est d'ordre 0 par rapport à l'halogène, ce qu'on interprète en supposant que EH et E⁻ réagissent rapidement avec lui, au contraire de CH, et que c'est le passage de CH à E⁻ ou à EH, qui constitue l'étape lente. En particulier, dans les conditions où ce passage s'effectue suivant l'équation 3, on doit avoir $k_1 = k_{x_1}$ (où k_{x_2} est la constante de vitesse d'halogénéation) (équation 4).

Bien qu'il existe de très nombreuses preuves indirectes que cette interprétation des mesures d'halogénéation est correcte, la relation 4 a rarement été vérifiée directement. Or, pour des composés comme le TAM qui possèdent un important taux d'énol, l'étude directe de la cinétique

d'établissement de l'équilibre $\text{CH} \xrightleftharpoons[k]{k} \text{EH}$ est aussi possible. Dans le cas où la catalyse acide est sans effet sur la vitesse, et où la seule base présente est H₂O, le mécanisme 3 conduit à l'expression:

$$\bar{k} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} \quad (5)$$

en supposant que E⁻ est présent en très faible proportion.

* Cette hypothèse est justifiée par les observations de RMN. A 0°, dans l'eau, le signal de H^δ est fin, tandis que celui du proton énolique est invisible à cause de son échange rapide avec le solvant; il en résulte que $k_1 \ll k_{-1}$; or, comme le taux d'énol est supérieur à 0.50, on doit avoir $\text{p}K_{\text{CH}} < \text{p}K_{\text{EH}}$, et par conséquent, à fortiori, $k_{-1} \ll k_2$. Eigen *et al.*¹⁶ ont d'ailleurs amplement démontré que cette différence de comportement entre "acide-OH" et "acides-CH" était générale.

† C'est là, sans doute, la raison des conclusions aberrantes auxquelles sont parvenus Schwarzenbach *et al.* Ces auteurs observaient que le pH d'une solution d'énolate du TAM, partiellement neutralisée par HCl, mesuré 3s après le mélange des réactifs, n'évoluait pas ensuite, alors qu'il aurait dû augmenter si une fraction notable de l'énol formé instantanément par réaction de l'énolate avec H⁺, s'était convertie en cétone; ils en concluaient que le TAM est complètement énolesé dans l'eau. Or, l'ion énolesé E⁻ est basique, donc capable d'une action catalytique sur la conversion énoles-cétone, et il est probable que sa concentration dans ces expériences (> 10⁻³ N) était suffisante pour que la rééquilibration céto-énolique soit réalisée en moins de 3s.

‡ Le coefficient ionique moyen dans HCl 0.25 N à 25°C a été pris égal à 0.761.

Et d'autre part, à l'équilibre, on doit avoir:

$$\bar{k}[\text{CH}]_{\text{eq}} = \bar{k}[\text{EH}]_{\text{eq}} \text{ donc } \bar{k} = \bar{k} \left(\frac{1-\tau}{\tau} \right)$$

ou τ désigne le taux d'énol.

En faisant l'hypothèse* que $k_2 \gg k_{-1}$, (5) devient:

$$\bar{k} = k_1$$

$$\text{et } (\bar{k} + \bar{k}) = \frac{k_1}{\tau} \quad (6)$$

La somme des vitesses d'énolisation et de cétonisation, qui peut être mesurée spectroscopiquement, permet donc une autre estimation de k_1 si l'on connaît le taux d'énol. Si les hypothèses faites sur la vitesse d'halogénéation sont correctes, les constantes k_{B_1} et k_1 mesurées par les deux méthodes doivent être égales.

Les résultats des mesures cinétiques sur la vitesse d'établissement de l'équilibre énoles-cétone, en milieu acide, sont présentés dans le Tableau 2 (les incertitudes indiquées sont le plus grand écart observé entre la valeur moyenne de 3 ou 4 essais, et une mesure individuelle). Au cours des mesures effectuées à 16°C, nous avons observé une faible, mais réelle augmentation de la constante de vitesse avec l'acidité du milieu, la force ionique étant maintenue constante à l'aide de chlorure de sodium. Ce phénomène n'est plus perceptible à 25°C en changeant d'électrolyte indifférent (KCl au lieu de NaCl) et peut sans doute être attribué à un effet de sel.

Nous concluons par conséquent que l'ion hydrogène a une activité catalytique imperceptible sur l'énolisation du TAM. Il semble d'ailleurs qu'il existe une relation entre l'acidité d'une cétone et l'efficacité des acides pour catalyser son énolesation: ainsi la catalyse par H₃O⁺ est elle bien sensible sur la vitesse d'halogénéation de l'acétone,¹⁷ très faible sur celle des mono ou dichloroacétone¹⁷ ou de l'acétylacétate d'éthyle,¹⁸ et inobservable dans le cas de l'acétylacétone^{4,10} ou du TAM. En revanche, $(\bar{k} + \bar{k})$ est extrêmement sensible à la catalyse basique générale,† comme le montre la Fig 4, où $(\bar{k} + \bar{k})$, mesuré dans le tampon acétate à 16°C (AcOH = AcO⁻), est porté en fonction de la concentration en tampon.

En adoptant une valeur de 0.57 pour le taux d'énol, aussi bien à 16°C qu'à 25°C, l'équation 6 conduit à: $k_1 = 4.04 \pm 0.25 \text{ min}^{-1}$ à 16°; et $k_1 = 7.35 \pm 0.25 \text{ min}^{-1}$ à 25°C.

Le pK global du TAM, récemment réévalué, vaut 6.22;¹⁹ le pK thermodynamique de la forme cétone, $\text{p}K_{\text{CH}} = \text{p}K + \log(1-\tau)$ est donc 5.85 compte tenu que $\tau = 0.57$; cette valeur permet de calculer k_{-1} .‡ Ainsi, à 25°C pour le triacétylméthane, le mécanisme de l'interconver-

Tableau 2

Milieu	Température	Force ionique	Electrolyte indifférent	$\bar{k} + \bar{k}$ (min ⁻¹)
HCl (10 ⁻¹ N)	16°C ± 0.1	0.1	—	7.33 (± 4%)
HCl (10 ⁻² N)		0.1	NaCl	7.10 (± 2%)
HCl (10 ⁻³ N)		0.1	NaCl	7.02 (± 2%)
HCl (2.5 × 10 ⁻¹ N)	25°C ± 0.1	0.25	—	12.9 (± 2%)
HCl (2.5 × 10 ⁻³ N)		0.25	KCl	12.9 (± 2%)

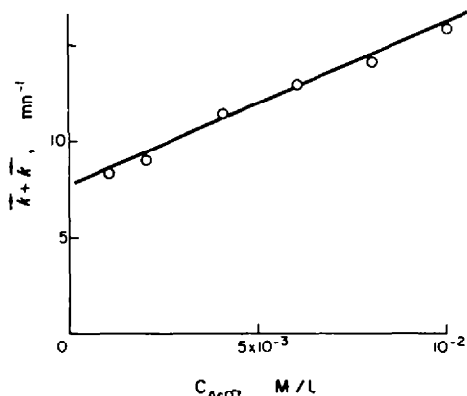
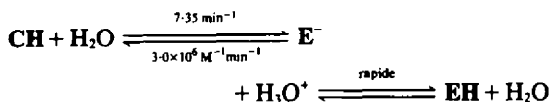


Fig. 4. Cinétique d'établissement de l'équilibre $\text{CH} \xrightleftharpoons[k]{k} \text{EH}$ dans le tampon acétate à 16° ($\text{AcO}^- = \text{AcOH}$); $\bar{k} + \bar{k}$ est porté en fonction de la concentration en AcO^- .

sion éno-cétone en milieu HCl 0.25 N s'écrit;



Mesure de k_{Br_2} par bromation ampérométrique

Nous avons vérifié que, dans les conditions expérimentales utilisées (HBr 10⁻³ N; force ionique 0.1) la constante de vitesse de bromation de la forme cétone est indépendante de la concentration en brome, et d'ordre 1 par rapport à la concentration de CH. Les constantes de vitesse k_{Br_2} obtenues sont présentées dans le Tableau 3.

Compte tenu des possibles erreurs systématiques sur τ et k_{Br_2} , nous considérons l'écart entre les valeurs de k_1 et k_{Br_2} à 16°C comme non significatif. Le fait que ces deux types de mesures soient cohérentes entre elles, constitue une confirmation directe (dans ce cas particulier) de l'hypothèse suivant laquelle en l'absence de catalyse acide, l'étape lente de la bromation d'une cétone, est son ionisation.

Ainsi, le mécanisme de l'interconversion éno-cétone du TAM est le même que celui déjà décrit pour les composés dicarbonylés, la forme CH du TAM, environ 1000 fois plus acide que celle de l'acétylacétone, cède son proton à H₂O environ 9 fois plus vite.^{3,4} La valeur observée est en bon accord avec celle qu'on peut extrapoler à partir de la courbe que Bell²⁰ a obtenue en portant k_1 en fonction de pK pour un grand nombre de cétones.

Tableau 3

Milieu	Température	Concentration initiale en brome	k_{Br_2} * (min ⁻¹)
HBr 10 ⁻³ N; force ionique amenée à 0.1 avec NaBr	16°C ± 0.1	1.4 × 10 ⁻³ M/l	3.73
HBr 10 ⁻³ N; force ionique amenée à 0.1 avec NaBr	16°C ± 0.1	0.7 × 10 ⁻³ M/l	3.68; 3.79
HBr 10 ⁻³ N; force ionique amenée à 0.1 avec NaBr	16°C ± 0.1	0.35 × 10 ⁻³ M/l	3.64; 3.79

*La moyenne de toutes ces mesures est 3.70 min⁻¹; reproductibilité 2%.

Tableau 4*

Substrat	Température (°C)	k_{x_2} (min^{-1})	$\bar{k} + \bar{k}$ (min^{-1})	τ calculé	τ observé
TAM	16	3.70	7.15	52%	57%
Acétylacé- tone	25	1.02 ^b 0.80 ^a	6.1 ^c	16.7% 13%	17% ^d
Acétylacé- tate d'éthyle	0	8.2×10^{-3f}	2.4 ^a 2.3 ^h	0.34% 0.36%	0.35% ^f

* Pour les deux derniers composés, les mesures citées de k_1 , $\bar{k} + \bar{k}$; et τ n'ont pas toujours été faites à la même force ionique. ^bRéf 4. ^cRéf 10. ^dRéf 21. ^eRéf 3. ^fRéf 18. ^gRéf 22. ^h Estimation par nous-mêmes d'après une mesure à +1°C (2.55 min^{-1}) par spectroscopie UV (force ionique 0.1).

Mesure cinétique du taux d'énol

La relation 6 permet le calcul de la constante de vitesse k_1 à partir de la valeur du taux d'énol. Inversement, une valeur précise du taux d'énol peut être obtenue par la détermination des constantes de vitesse d'halogénéation (k_{Br_2}) et d'établissement de l'équilibre céto-énolique ($\bar{k} + \bar{k}$).

Des exemples de détermination de τ par cette méthode pour trois composés présentant des taux d'énol très différents sont donnés dans le Tableau 4. L'accord observé avec les mesures indirectes de τ par halogénéation (dernière colonne) doit être considéré comme satisfaisant.

Si l'on tient compte des difficultés importantes et des imprécisions signalées dans la littérature à propos de la détermination du taux d'énol par bromométrie (notamment lorsque le taux d'énol est de l'ordre de grandeur du taux d'impuretés, ou que la conversion éno-cétone se fait rapidement²³) la méthode cinétique semble intéressante, parce qu'elle est sélective. Elle permet de mesurer le taux d'énol de n'importe quelle substance énoisée, notamment des produits peu énoisés dans l'eau, mais possédant un taux d'énol plus important dans d'autres solvants miscibles à l'eau (par exemple le dioxanne, utilisé dans ce travail).

Remerciements—Nous remercions le Professeur J. E. Dubois et le Docteur P. Alcais (décédé en Septembre 1972) pour leur contribution à ce travail à travers de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

¹S. Forsen et M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1383 (1959)

²S. Forsen et M. Nilsson, "Enolization" dans *The Chemistry of the Carbonyl Group*, ed. S. Patai, vol. 2, p. 157, Interscience, New York 1970

³R. P. Bell et J. E. Crooks, *Proc. Roy. Soc. A* **286**, 285 (1965)

⁴R. P. Bell, E. Gelles et E. Möller, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 308 (1949)

⁵P. Alcais et R. Brouillard, *J. C. S., Perkin II*, 1214 (1972)

⁶R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Methuen and Co, London 1959

⁷G. Schwarzenbach et K. Lutz, *Helv. Chim. Acta* **23**, 1147 (1940)

⁸H. Böhme et H. Fisher, *Ber.* **76B**, 106 (1943)

⁹D. C. Nonhebel, *J. Chem. Soc. (C)* 1716 (1967)

¹⁰J. E. Meany, *J. Phys. Chem.* **73**, 3421 (1969)

¹¹J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **8**, 359 (1964)

¹²P. Greenzaid, Z. Luz et D. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 749 (1967)

¹³J. Powling et H. J. Bernstein, *Ibid.* **73**, 4353 (1951)

¹⁴M. T. Rogers et J. L. Burdett, *Can. J. Chem.* **43**, 1516 (1965)

¹⁵J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, New York, p. 404-407 (1959)

¹⁶M. Eigen, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **3**, 1 (1964)

¹⁷R. P. Bell et O. M. Lidwell, *Proc. Roy. Soc. A* **176**, 88 (1940)

¹⁸K. J. Pedersen, *J. Phys. Chem.* **37**, 751 (1933)

¹⁹F. Epuran, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Nice 1970

²⁰Réf 6, p. 163; voir aussi R. G. Pearson et R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2439 (1953)

²¹M. L. Eidinoff, *Ibid.* **67**, 2073 (1945)

²²K. H. Meyer, *Ann. Chem.* **380**, 212 (1911)

²³C. H. Lochmüller, T. Maldacker et M. Cefola, *Anal. Chim. Acta* **48**, 139 (1969)