On the basis of our results we can draw the conclusion that silicon and germanium differ from carbon by the possibility of using the vacant *d*-orbitals, and by lower electronegativity and higher polarizability. The difference between germanium and silicon is relatively small, as far as electronegativity is concerned, and it is somewhat more important in the case of polarizability. As far as the differences in ability to form bonds of the $(p \rightarrow d)\,\pi$ type are concerned, no general comparison can be made: while, from this point of view, there is no substantial difference between the Si-C_6H_5 and Ge-C_6H_5 bonds, in the case of other bond types (*e. g.* bonds with oxygen) these differences are very marked.

REFERENCES

[1] V. BAŽANT, V. CHVALOVSKÝ & J. RATHOUSKÝ, «Organosilicon Compounds» I, Academic Press, London 1965.
[2] L. ALLRED, E. G. ROCHOW & F. G. A. STONE, J. inorg. nucl. Chemistry *2*, 416 (1956).
[3] H. STEINFINK, B. POST & I. FONKUCHEN, Acta crystallogr. *8*, 420 (1954).
[4] M. HORÁK, V. BAŽANT & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. *25*, 2822 (1960).
[5] D. W. J. CRUICKSHANK, J. chem. Soc. *1961*, 5486.
[6] L. H. SOMMER, «Stereochemistry, Mechanism and Silicon», McGraw-Hill Inc., New York 1965.
[7] D. G. STOFFEY, Doctoral Thesis, Diss. Abstr. *20*, 101 (1959).
[8] J. VČELÁK, V. BAŽANT & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. (in press).
[9] B. LEPEŠKA & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. (in press).
[10] B. LEPEŠKA & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. (in press).
[11] V. VAISAROVÁ & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. *33*, 859 (1968).
[12] V. VAISAROVÁ, V. BAŽANT & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. *33*, 850 (1968).
[13] M. TOYODA & J. TANIGUCHI, Bull. Inst. chem. Research (Tokyo) *35*, 16 (1957).
[14] H. H. HUANG & K. M. HUI, J. Organometal Chemistry *2*, 288 (1964).
[15] V. VAISAROVÁ, J. HETFLEJŠ & V. CHVALOVSKÝ, J. Organometal Chemistry (in press).
[16] D. F. VAN DE VONDEL, J. Organometal. Chemistry, *3*, 400 (1965).
[17] J. SVRČEK, M. JAKOUBKOVÁ & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. (to be (published).
[18] K. ULBRICHT, V. VAISAROVÁ, V. BAŽANT & V. CHVALOVSKÝ, J. Organometal. Chemistry *13*, 343 (1968).
[19] G. ENGELHARDT & H. KRIEGSMAN, Z. anorg. allg. Chem. *336*, 286 (1965).
[20] K. ULBRICHT, M. JAKOUBKOVÁ & V. CHVALOVSKÝ, Coll. czechoslov. chem. Commun. *33*, 1691 (1968).
[21] R. WEST, L. S. WHATLEY & K. J. LAKE, J. Amer. chem. Soc. *83*, 761 (1961).
[22] C. W. N. CUMPER, A. MELNIKOFF & A. I. VOGEL, J. chem. Soc. A *1966*, 246.
[23] S. FERENCZI-GRESZ, private communication.

241. L'hydrolyse acide des diazocétones alcoylées: formation d'ions α-acylcarbonium secondaires

par **H. Dahn** et **M. Ballenegger** [1])
Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(3 X 69)

Summary. Hydrolysis of secondary diazoketones CH_3–CO–CN_2–R (R = Me, Et, isopropyl) by aqueous perchloric acid is characterized by rate-determining protonation demonstrated by solvent isotope effects k_{D_2O}/k_{H_2O} = 0,4–0,6 and by the intervention of general acid catalysis. The product determining step, yielding keto-alcohols and keto-olefines, is independent of added nucleophiles;

[1]) Extrait de la thèse de M. BALLENEGGER, Lausanne 1967.

this is interpreted as resulting from the intermediate formation of (more or less free) α-ketocarbonium ions. The hydride shift observed with III (R = isopropyl) supports this interpretation. The difference between hydrolysis of primary and of secondary diazoketones is discussed.

L'hydrolyse des diazoalcanes et des diazocétones a lieu selon la même équation globale: $R_2CN_2 + HX \rightarrow R_2CHX + N_2$, mais selon des cinétiques différentes. Les diazoalcanes étudiés jusqu'à présent dérivent tous du diphényldiazométhane et du diazofluorène; ils subissent une protonation lente et irréversible avec formation d'un ion diazonium, suivie d'une étape rapide dans laquelle l'ion diazonium perd son azote. L'ion carbonium ainsi formé donne les produits d'hydrolyse (mécanisme $A\text{-}S_E2$) [1] [2]:

$$Ar_2C{=}N_2 \xrightarrow[\text{lent}]{H^\oplus} Ar_2CH{-}N_2^\oplus \xrightarrow[\text{rapide}]{-N_2} Ar_2CH^\oplus \xrightarrow{H_2O} Ar_2CHOH + H^\oplus \quad (A - S_E2)$$

En revanche, le diazoacétate d'éthyle est d'abord protoné dans une réaction rapide et réversible, suivie de la décomposition bimoléculaire de l'ion diazonium formé (mécanisme $A\text{-}2$) [1] [3]:

$$ROOC{-}CH{=}N_2 \underset{\text{rapide}}{\overset{H^\oplus}{\rightleftharpoons}} ROOC{-}CH_2{-}N_2^\oplus \xrightarrow[\text{lent}]{H_2O} ROOC{-}CH_2OH + N_2 + H^\oplus \quad (A - 2)$$

La protonation réversible a également été prouvée pour quelques α-diazocétones de formule R–CO–CHN_2 [4] [5] et pour des diazosulfones R–SO_2–CHN_2 [6]. On admettait alors que les diazoalcanes sont tous hydrolysés selon le mécanisme $A\text{-}S_E2$, et les dérivés diazocarbonylés selon $A\text{-}2$, la différence provenant de la basicité plus faible des diazocarbonylés ou de la vitesse plus petite de leur déprotonation [5] [6] [7].

On a observé plus tard [8] [9] que le benzoyl-phényl-diazomethane Ph–CO–CN_2–Ph et ses dérivés substitués Ph–CO–CN_2–Ar, ainsi que la diazo-2-acénaphténone-1 [7] sont hydrolysés selon le mécanisme $A\text{-}S_E2$. Les auteurs [9] expliquent le changement de mécanisme entre Ph–CO–CHN_2 et Ph–CO–CN_2–Ph par l'effet électronique du groupe aryle. Récemment, JUGELT & BERSECK [10] ont observé le mécanisme $A\text{-}S_E2$ également chez les *p*-nitrobenzoyl-diazoalcanes alcoylés. Comme nous l'avons déjà brièvement signalé [11], nous avons fait la même constation: lorsque dans une diazocétone R–CO–CHN_2 on remplace l'hydrogène par un groupe alcoyle (R–CO–CN_2–R'), le mécanisme passe de $A\text{-}2$ à $A\text{-}S_E2$. Nous présentons nos résultats dans ce mémoire.

Nous avons examiné les diazocétones suivantes: diazo-3-butanone-2 (I) [12], diazo-3-pentanone-2 (II), méthyl-4-diazo-3-pentanone-2 (III), ω-diazo-*p*-nitroacétophénone (IV) [13], diazo-2-*p*-nitro-propiophénone (V) [14], diazo-2-cyclohexanone (VI) [15], diazo-2-indanone (VII) [16] et diazocamphre (VIII) [17]. I et II ont été caractérisés par des phosphazines cristallisées, I aussi par transformation en O-benzoylacétoïne.

Nous avons préparé I par oxydation de la diacétyl-monohydrazone à l'aide de MnO_2 activé [18], et II et III par acétylation respectivement du diazopropane [19] et du diazoisobutane [20]. En revanche, nous n'avons pas réussi à acétyler le diazonéopentane qui, lui, s'obtient avec de bons rendements par pyrolyse du sel de lithium de la pivalaldéhyde-*p*-tosylhydrazone (méthode de KAUFMANN *et al.* [21]). IV et V ont été préparés par nitrobenzoylation respectivement du diazométhane (selon [13] [22])

et du diazoéthane (selon [14]), VI par réaction de la hydroxyméthylène-2-cyclohexanone avec le tosylazide [15], VII et VIII à partir des α-oximinocétones correspondantes et NH_2Cl [16] [17].

Nous avons examiné spécialement la stoechiométrie de l'hydrolyse de I dans l'acide perchlorique aqueux. On ne trouve que deux produits: l'acétoïne et la méthyl-vinyl-cétone.

$$\underset{\text{I}}{CH_3\text{–}CO\text{–}CN_2\text{–}CH_3} \longrightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CHOH\text{–}CH_3 + CH_3\text{–}CO\text{–}CH{=}CH_2$$

Nous les avons dosées selon plusieurs méthodes. L'acétoïne a été oxydée en diacétyle qui est ensuite transformé en diméthylglyoxime dont le complexe avec le nickel (IV) a été déterminé par colorimétrie selon HOOREMAN [23]. La méthyl-vinyl-cétone a été dosée par addition de brome suivie d'iodométrie, par polarographie (elle présente un palier centré à – 1,26 V, potentiel de demi-onde – 1,00 V) ou par photométrie dans l'UV. à 211 nm ($\varepsilon = 1{,}10 \cdot 10^4$). Un dosage du rapport des deux produits est possible par chromatographie en phase gazeuse. Des essais préliminaires ont montré qu'aucun de ces composés ne gêne la détermination de l'autre et que lors des analyses les deux substances ne sont pas converties l'une dans l'autre.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes concordent très bien (voir partie expérimentale). On a trouvé 74 ± 1 moles-% d'acétoïne et 25 ± 1 moles-% de méthyl-vinyl-cétone. Ces valeurs sont indépendantes de l'acidité (entre 1,0 et 0,001M $HClO_4$) et de la concentration de la diazocétone (entre 0,20 et 0,02M); elles ne varient que très peu avec la température (entre 0,0° et 40,0°). Lorsqu'on travaille en milieu tamponné, le rapport de la quantité des produits ne dépend pas de la concentration de la base présente.

Les produits provenant de l'hydrolyse de III dans $HClO_4$ aqueux ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse; on a trouvé les composés suivants: hydroxy-3-méthyl-4-pentanone-2 (IX) 6,6%; oxyde de mésityle (X) 22,7%; méthyl-4-pentène-4-one-2 (XI) 8,6%; diacétone-alcool (XII) 62,2%. Des essais à blanc ont montré qu'à l'exception de XII (voir partie expérimentale) les produits trouvés ne se transforment pas lors de la chromatographie.

Pour *mesurer la vitesse de l'hydrolyse* des diazocétones nous avons suivi la diminution de l'intensité de la bande diazocétonique à environ 286 nm. Pour I et III, nous avons constaté une proportionnalité stricte entre la concentration d'acide à force ionique constante et la vitesse de décomposition, ce qui permet d'établir les constantes de vitesse de deuxième ordre $k_2 = 0{,}65\ l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$ (pour I, 25,0°, H_2O) et $k_2 = 0{,}491 \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$ (pour III, 25,0°, H_2O). Les paramètres d'activation pour l'hydrolyse de I ont été déterminés par des mesures à quatre températures; on a trouvé: $E_a = 16{,}0$ kcal/mole, $\Delta S^{\neq} = -7{,}8$ u.e. On a aussi noté pour I une augmentation de vitesse de réaction par adjonction de sel: $k_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ (25 °C, $HClO_4$ 0,01M, $I = 0{,}020$) et k_1: $6{,}6 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ (25 °C, $HClO_4$ 0,01M, $NaClO_4$ 0,066M, $I = 0{,}152$).

Pour distinguer entre les deux mécanismes les plus importants $A\text{-}2$ et $A\text{-}S_E2$, on se sert en général de deux critères: a) le caractère de la catalyse acide et b) l'effet isotopique cinétique du solvant.

a) *Catalyse acide générale ou spécifique.* Il y a catalyse acide générale dans l'eau si, en plus de l'ion hydroxonium $H_3O^{\oplus}$, d'autres acides HA exercent une action cata-

lytique. On trouve cette catalyse dans le cas d'un transfert de proton lent et déterminant la vitesse de réaction, donc $A\text{-}S_E2$. En revanche, on a montré qu'il y a catalyse acide spécifique de l'ion hydroxonium dans le mécanisme $A\text{-}2$ [24] [25]. Pour déterminer le type de la catalyse acide, on effectue la réaction dans un mélange tampon plus ou moins dilué, à force ionique constante; de cette façon, on fait varier [HA] tout en maintenant $[H_3O^{\oplus}]$ constant.

Dans le cas des diazocétones, on est obligé de travailler à des pH assez bas (1 à 3) pour observer une hydrolyse suffisamment rapide à 20°. Il faut donc utiliser des mélanges tampons d'acides relativement forts (acides chloracétique ou dichloracétique) à des concentrations assez élevées. Quand on procéde de cette façon, il est parfois assez difficile de décider si les effets relativement faibles que l'on rencontre habituellement sont dus à la catalyse générale ou à des effets de sel spécifiques.

Nous avons examiné le caractère de la catalyse dans le cas de la diazo-3-butanone (I) seulement. Le tampon utilisé est un mélange d'acide dichloracétique et de dichloracétate de sodium (1:3) qui donne le pH convenable d'environ 2.

Tableau 1. *Hydrolyse de la diazo-3-butanone-2 (I) dans un tampon acide dichloracétique (HA) – dichloracétate de sodium ($A^{\ominus}$) aqueux à 25,0° et avec une force ionique constante de I = 0,152*

10^3 [HA]	10^3 [$A^{\ominus}$]	pH mesuré	$10^3 k_1$ s^{-1} corrigé [a]
0 [b]	0	2,07	5,80
10,0	30,0	2,18	7,41
17,5	52,5	2,02	11,2
25,0	75,0	1,99	15,8

[a] corrigé à pH = 2,07; [b] $HClO_4$ 0,01M

On constate que k_1 dépend de manière très marquée de [HA], il s'agit donc d'une *catalyse acide générale*. En reportant sur un graphique k_1 en fonction de [HA], on détermine la constante de deuxième ordre $k_2^{HA} = 0{,}59\ l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$. Rappelons que la valeur pour $k_2^{H_3O^{\oplus}}$ est très semblable: $0{,}65\ l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$.

b) *Effet isotopique cinétique du solvant.* Si le transfert d'un proton intervient dans l'étape déterminant la vitesse de la réaction (mécanisme $A\text{-}S_E2$), on observe un effet isotopique normal, c'est-à-dire que la réaction est ralentie dans D_2O: $k_{D_2O}/k_{H_2O} < 1$. – Par contre, dans le cas d'un prééquilibre de protonation ($A\text{-}2$), la vitesse expérimentale est proportionnelle à $[HS^{\oplus}]$; $[HS^{\oplus}]$ est déterminé par l'équilibre de protonation $S + H^{\oplus} \rightleftarrows HS^{\oplus}$. $DS^{\oplus}$ est un acide plus faible que $HS^{\oplus}$, c'est-à-dire que $[DS^{\oplus}] > [HS^{\oplus}]$. Pour cette raison, la réaction est plus rapide dans D_2O que dans H_2O (à acidité égale): $k_{D_2O}/k_{H_2O} > 1$.

Comme l'effet isotopique global est composé d'effets partiels des diverses étapes réactionnelles très souvent opposés les uns aux autres [26], on ne peut l'interpréter facilement que s'il est suffisamment marqué: $0{,}5 > k_{D_2O}/k_{H_2O} > 2$.

Les résultats obtenus avec les différentes diazocétones sont rassemblés dans le tableau 2.

On constate que pour tous les composés examinés les effets isotopiques du solvant sont nettement inférieurs à 1, sauf pour IV. La comparaison avec d'autres substrats (voir tableau 3) [4–11] permet de faire la généralisation suivante: les diazocétones

Tableau 2. *Effet isotopique du solvant (H_2O, respectivement D_2O) lors de l'hydrolyse acide des diazocétones*

substrat	solvant	temp.	acide	$k_1 \cdot 10^3$		k_{D_2O}/k_{H_2O}
		°C	M	H_2O	D_2O	
I	eau	25,0	0,010	5,8	2,2	0,38 ± 0,02
I	diox.-eau 40:60	25,0	0,010	3,12	1,26	0,40 ± 0,01
II	40:60	25,0	0,010	2,39	1,00	0,42 ± 0,01
III	40:60	25,0	0,010	4,8	1,81	0,38 ± 0,02
IV	60:40	45,0	1,0	6,5	15,1	2,3 ± 0,1
V	60:40	25,0	1,0	46,9	30,1	0,64 ± 0,03
V	60:40	25,0	0,50	14,2	7,3	0,51 ± 0,04
VI	60:40	25,0	0,01	4,2	2,15	0,51 ± 0,03 *)
VII	40:60	25,0	0,050	7,57	4,17	0,55 ± 0,02
VIII	40:60	25,0	0,0050	11,7	6,14	0,52 ± 0,03

*) Résultat obtenu par M. G. DIDERICH.

Tableau 3. *Effet isotopique cinétique du solvant*

substrat	R = H	R = CH_3	R = C_2H_5	R = $-CH(CH_3)_2$
$CH_3-CO-\overset{R}{\overset{\vert}{C}}=N_2$	2,75	0,40	0,42	0,38
$p\text{-}NO_2-C_6H_4-CO-\overset{R}{\overset{\vert}{C}}=N_2$	2,3	0,51		

primaires –CO–CHN_2 montrent un effet k_{D_2O}/k_{H_2O} supérieur à 2; en revanche, les diazocétones alcoylées –CO–CR = N_2 donnent une valeur k_{D_2O}/k_{H_2O} voisine de 0,5.

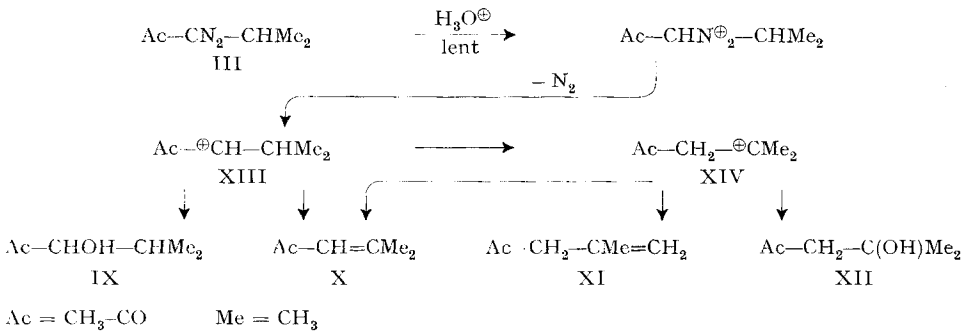
Discussion. – La catalyse générale trouvée peut s'interpréter de deux façons. Il peut s'agir de l'action d'un acide en général lors de la protonation du substrat formant l'ion diazonium dans le sens indiqué plus haut, ou bien de l'action de la base présente dans le tampon. Cette dernière interviendrait lors de la formation des produits, notamment dans l'étape d'élimination aboutissant à la méthyl-vinyl-cétone. Dans ce cas, non seulement la vitesse, mais également le rendement en produits d'élimination devraient varier avec la concentration de la base; or, nous avons montré que ce n'est pas le cas. On peut conclure que la catalyse générale intervient dans une étape précédant la formation des produits et que cette dernière a lieu sans l'aide d'une base. Il faut donc admettre que l'ion α-acyl-diazonium R–CO–CHR'–$N_2^{\oplus}$ formé par protonation de la diazocétone secondaire se décompose dans une étape monomoléculaire. Rappelons que les ions α-diazonium primaires, R–CO–CH_2–$N_2^{\oplus}$, formés par protonation des diazocétones primaires, ont besoin pour l'hydrolyse de l'assistance d'un nucléophile (même aussi faible que H_2O) [1] [3] [4] [5]. Le rapport entre ions α-acyldiazonium primaires et secondaires lors de l'hydrolyse ressemble donc à celui entre substrats primaires et tertiaires lors de la solvolyse nucléophile: participation obligatoire du nucléophile d'un côté (S_N2 pour les composés primaires), dissociation non assistée de l'autre (S_N1 respectivement pour les ions diazonium secondaires et pour la solvolyse des substrats tertiaires).

Pour les solvolyses sur un carbone secondaire, on avait fréquemment admis un mécanisme intermédiaire [27] [28] ou mixte [29]. Récemment, SNEEN & LARSEN [30] ont proposé un mécanisme unifié pour toutes les solvolyses. SCHLEYER *et al.* [31][2]) ont montré que les produits intermédiaires formés lors de la solvolyse des halogénures et tosylates secondaires ne sont pas des ions carbonium, mais des «intimate ion pairs» [27] [30] [32] dont la formation est assistée par le solvant. Dans le cas de la solvolyse des ions diazonium, le groupe de départ N_2 ne se prête pas à la formation de paires d'ions; l'ion $ClO_4^{\ominus}$, présent dans la solution, est trop faiblement nucléophile pour jouer ce rôle [32]. Il faut donc admettre une sorte d'ion carbonium secondaire plus ou moins stabilisé par une solvatation dont on ignore les détails. Faute d'informations plus précise sur la solvatation, nous discuterons ci-après des ions carbonium «libres»; à partir d'ions céto-diazonium R–CO–CHR'–$N_2^{\oplus}$, il se formerait donc des *ions α-acyl-carbonium* R–CO–CHR'$^{\oplus}$ (plus ou moins stabilisés par solvatation).

Il y a peu de temps encore, la formation d'ions α-acylcarbonium tels que XIII était fortement mise en doute à cause de la distribution défavorable des charges électriques. Récemment, MCDONALD & TABOR [33] ont démontré l'existence d'ions carbonium α-carbonylés dans des paires d'ions, formés à partir d'α-chloro-époxides. Des ions α-acylcarbonium *pontés* ont déjà été formulés par divers auteurs [34].

La composition des produits formés par hydrolyse de la diazo-3-méthyl-4-pentanone-2 (III) dans $HClO_4$ aqueux parle en faveur de l'existence des ions α-acyl-carbonium. A cause de l'encombrement stérique du groups isopropyle de II, plus grand que celui du groupe méthyle de I, on peut admettre que l'ion diazonium isopropylé se décompose aussi sans intervention d'un nucléophile.

IX se forme évidemment par réaction directe de l'ion diazonium (S_N1 ou S_N2). On peut expliquer la formation de l'oxyde de mésityle (X) à partir de l'ion acyl-carbonium XIII par la perte d'un proton, de la manière dont on explique la formation de la méthyl-vinyl-cétone à partir de I. Les deux autres produits XI et XII ne peuvent pas se former directement à partir de XIII. On peut admettre que l'ion carbonium secondaire XIII se stabilise par la migration d'un ion hydrure de la position 4 pour former l'ion carbonium tertiaire XIV, ce dernier se combinant alors avec une molécule d'eau pour donner XII ou perdant un proton pour former XI. En principe, l'oxyde de mésityle (X) peut également se former par perte d'un proton



[2]) Nous remercions vivement M. le Prof. P. v. R. SCHLEYER de nous avoir communiqué le texte de ses publications avant l'impression.

à partir de l'ion carbonium transposé. Pour cette raison, le bilan complet des produits transposés et non transposés ne peut pas être établi. Mais de toute façon, la plus grande partie des produits proviennent de l'ion transposé puisque XI et XII forment à eux seuls plus de 70% des produits formés.

Lors de cette transposition, deux facteurs stabilisent l'ion carbonium; d'une part, l'ion secondaire devient tertiaire et, d'autre part, la répulsion électrostatique diminue, puisque l'ion α-acylé devient β-acylé. La part due à ce dernier effet est petite; en effet, on ne trouve aucun produit dérivant de l'ion secondaire $Me{-}CO{-}\overset{\overset{Me}{|}}{C}H{-}\overset{\oplus}{C}HMe$ formé à partir de XIII par migration d'un groupe méthyle et dans lequel la stabilisation serait due au seul éloignement entre la charge positive et le dipôle carbonyle. Le facteur principal guidant la transposition de XIII est donc la transformation en ion carbonium tertiaire.

L'assistance anchimère («driving force») de H étant faible [35], et les exigences stériques [35], difficilement remplies, on peut admettre que l'ion α-acylcarbonium existe sous la forme «libre» (solvatée) XIII et non sous une forme pontée. La présence de produits transposés par migration d'hydrure appuie donc l'hypothèse de l'existence intermédiaire de XIII.

Au contraire des ions acyldiazonium secondaires dont nous venons de parler, les ions acyldiazonium primaires formés par protonation des diazocétones $R{-}CO{-}CHN_2$, du diazoacétate d'éthyle $ROOC{-}CHN_2$ et des diazosulfones $Ar{-}SO_2{-}CHN_2$ se décomposent avec l'assistance d'un nucléophile (éventuellement H_2O) dans une étape bimoléculaire [2–6]. Il ne se forme donc pas d'ions acylcarbonium primaires.

Il est difficile d'expliquer la différence entre les diazocétones primaires (protonation rapide et réversible, mécanisme *A*-2) et les diazocétones secondaires (protonées dans l'étape lente, mécanisme A-S_E2) sur la seule base d'un effet électronique. JUGELT & BERSECK [9] [10] ont montré que les aroyl-aryl-diazométhanes (azibenziles) substitués $Ar{-}CO{-}CN_2{-}Ar'$ sont tous hydrolysés selon un seul et même mécanisme, que le groupe Ar' porte des substituants donneurs ou attracteurs d'électrons. Comme les ions acyldiazonium primaires ont besoin de l'assistance d'un nucléophile pour être hydrolysées, alors que les ions acyldiazonium secondaires se décomposent spontanément, on pourrait expliquer la différence de mécanisme par une stabilité moins grande de l'ion acylcarbonium primaire comparée à celle de l'ion acylcarbonium secondaire. D'autre part, il est plausible d'admettre que l'ion diazonium secondaire, pour des raisons d'encombrement stérique, est déprotoné plus lentement que l'ion primaire, ce qui contribuerait au changement de mécanisme.

Les auteurs remercient sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière accordée pour ce travail.

Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été relevés sur un appareil BECKMAN IR 5., ceux de RMN., indiqués en valeurs de τ, sur un VARIAN A-60 A. La plupart des spectres UV. (y compris les cinétiques) proviennent d'un appareil BECKMAN DU, quelques-uns d'un spectromètre ZEISS M4Q III. Les F. ont été déterminés au moyen d'un appareil KOFLER et sont corrigés. Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées au moyen d'un appareil BECKMAN CG2, couplé avec un enregistreur HITACHI; les polarographies, avec un appareil METROHM POLARECORD E 261. Les analyses centési-

males ont été effectuées par le Dr K. EDER, au Laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

Substrats. – La *diazo-3-butanone-2* (I) a été obtenue avec un rendement de 73% en suivant exactement le mode opératoire décrit [18]. IR.: 4,80 μ (diazo), 6,11 μ (C=O conjugué); UV.: (eau) λ_{max} nm (ε): 240,4 (6950), 286 (11400); (éthanol) λ_{max} nm (ε): 245 (7840), 286 nm (11100); RMN. (CCl_4): 7,85 ppm, 3H (singulet), 8,05 ppm, 3H (singulet).

La *phosphazine de I* a été préparée par analogie avec [36]. Après deux recristallisations dans l'acétone F. 152,5–153°.

$C_{22}H_{21}N_2OP$ (360,4) Calc. C 73,32 H 5,87 N 7,77% Tr. C 73,40 H 6,05 N 7,96%

O-Benzoylacétoïne. On dissout 3,0 g d'acide benzoïque dans 20 ml d'éther et on ajoute 2,0 ml de diazo-3-butanone-2. Il n'y a pas de réaction. On introduit alors goutte à goutte 1 ml d'éthérate de trifluorure de bore à 48% dans l'éther; on laisse réagir pendant 3 min. On décante, lave avec de l'hydrogénocarbonate de sodium et de l'eau, sèche sur sulfate de sodium, distille l'éther, puis on purifie le résidu huileux par distillation dans un tube à boules: 660 mg (rdt 17% de la th.). Les spectres IR. et RMN. sont identiques à ceux d'un produit de référence préparé par benzoylation de l'acétoïne [37]. IR. ($CHCl_3$): 5,80, 6,22, 6,88, 7,33, 7,87, 8,47, 8,99 μ; RMN. (CCl_4): 1,80–2,77 ppm, 5H (multiplet aromatique), 4,75 ppm, 1H (quadruplet, J = 7 Hz), 7,85 ppm, 3H (singulet), 8,53 ppm, 3H (doublet, J = 7 Hz). La semicarbazone est identique à celle d'un produit authentique: F. 148–149°.

La *diazo-3-pentanone-2* (II) est préparée par acétylation [19] du diazo-1-propane [19] [38]. On a préparé ce dernier d'après [20]: la *n*-propylamine est transformée en N-nitrosopropylurée (50%), F. 95–97°, puis en diazo-1-propane (48%). A la solution éthérée de diazopropane (20,2 mmoles) refroidie à $-16°$, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles de chlorure d'acétyle dans 12 ml éther anhydre. On agite $^1/_2$ h à $-10°$, puis on distille l'éther à 0°. Le résidu est fractionné sous azote: à 49–50°/14 Torr passent 0,6 g (53%) de II, huile jaune foncée. IR. (CCl_4): 4,81 μ (diazo), 6,08 μ (carbonyle). UV. (dioxanne-eau 40/60): λ_{max} nm (ε): 251 (5500), 290 (7900); RMN. (CCl_4): 7,65 ppm, 2H (quadruplet, J = 7,5 Hz); 7,84 ppm, 3H (singulet); 8,87 ppm, 3H (triplet, J = 7,5 Hz).

La *phosphazine de II* est préparée comme celle de la diazobutanone; F. 135–137°.

$C_{23}H_{23}N_2OP$ (374,4) Calc. C 73,78 H 6,19 N 7,48% Tr. C 73,90 H 6,13 N 7,61%

Diazo-3-méthyl-4-pentanone-2 (III). Le diazo-isobutane est obtenu avec un rendement de 39% (déterminé par titrage avec l'acide benzoïque) à partir de l'isobutylamine, *via* la N-nitroso-isobutylurée (40%, F. 102–104°) [20]. L'acétylation est conduite comme précédemment [19] à partir de 31 mmoles de diazo-isobutane et 15,5 mmoles de chlorure d'acétyle dans l'éther abs. On obtient à 50–51°/14 Torr 780 mg (40%) d'une huile jaune-orangée. IR. (CH_2Cl_2): 4,84 μ (diazo), 6,14 μ (C=O conj.); UV.: (dioxanne-eau 40/60) λ_{max} nm (ε): 288,5 (5200), 243 (4400); RMN. (CCl_4): 7,14 ppm, 1H (septulet, J = 7 Hz), 7,84 ppm, 3H (singulet), 8,87 ppm, 6H (doublet, J = 7 Hz).

Des essais pour préparer la *diazo-3-diméthyl-2,2-pentanone-4* par acétylation du diazonéopentane, en présence ou en l'absence de base, ont échoué; le diazonéopentane était obtenu par pyrolyse de la tosylhydrazone du pivalaldéhyde [21] (rdt. 41% en produit distillé) et aussi *via* la N-nitroso-néopentylurée, mais avec un mauvais rendement.

Diazo-2-indanone-1 (VII): préparée à partir de l'oximino-2-indanone-1 selon le mode opératoire décrit [16]; toutefois nous trouvons F. 54–55°, alors que la littérature donne 86–88°. Cependant, les divers spectres indiquent une structure correspondant bien à celle de la diazo-indanone. IR. ($CHCl_3$): 4,76 μ (diazo), 5,70 μ (carbonyle); UV. (dioxanne-eau 40/60): λ_{max} nm (ε) 259 (140000), 320 (60000); RMN. (CCl_4): 2,03–2,74 ppm, 4H (multiplet aromatique), 5,97 ppm, 2H (doublet, J = 3 Hz).

Le *diazo-3-camphre (VIII)* s'obtient selon [17] [16] à partir de l'isonitroso-3-camphre [39]. F. 69–70°. IR. ($CHCl_3$): 4,79 μ (diazo), 5,91 μ (carbonyle); UV. (dioxanne-eau): λ_{max} nm (ε) (91000), 302 (30000).

Hydrolyses. – *Hydrolyse de la diazo-3-butanone-2 (I).* On hydrolyse 1,0 g de I par 100 ml $HClO_4$ 0,01M et on extrait l'hydrolysat en continu par 150 ml de CH_2Cl_2. On sèche l'extrait, puis distille le solvant jusqu'à un volume de 2 ml. Le résidu est chromatographié en phase gazeuse à 100°, 2,5 atm. H_2, sur colonne analytique (support: un mélange de 279 g de poudre de pyrex et 55 g de celite 545; phase stationnaire: 33 g de tricrésylphosphate). Il n'apparaît que deux pics qui sont

identifiés par injection de témoins authentiques et par spectroscopie RMN. des produits isolés à – 80° comme étant l'acétoïne et la méthyl-vinyl-cétone. RMN. acétoïne (CCl_4): 5,85 ppm, 1H (quadruplet, J = 7 Hz), 6,2 ppm, 1H (bosse très large), 7,84 ppm, 3H (singulet), 8,67 ppm, 3H (doublet, J = 7 Hz). RMN. méthyl-vinyl-cétone (CCl_4): 3,67–3,85 ppm, 2H (multiplet), 4,06–4,28 ppm, 1H (multiplet), 7,79 ppm, 3H (singulet). Ces spectres sont identiques à ceux d'échantillons authentiques. Les surfaces des deux pics montrent que l'acétoïne et la méthyl-vinyl-cétone sont dans le rapport pondéral de 3,0:1,0.

Nous avons encore dosé les deux produits indépendamment et directement dans l'hydrolysat. Selon HOOREMAN [23], on constate que I se transforme en acétoïne avec un rendement de 74%.

La méthyl-vinyl-cétone est dosée: a) par bromométrie: on hydrolyse pendant 40 min à 25° 200 mg I dans 100 ml $HClO_4$ 0,01M, on ajoute 10 ml HCl conc. et on ferme avec un bouchon relié à trois burettes et possédant une ouverture capillaire; on introduit 25 ml de solution KBr-$KBrO_3$ 0,1N, agite 5 min., puis fait couler 5,0 ml de KI à 40% dans l'eau et on titre l'iode libéré par $Na_2S_2O_3$; b) par spectrophotométrie UV. à 211 nm: on détermine expérimentalement $\varepsilon = 1{,}10 \cdot 10^4$ pour la méthyl-vinyl-cétone en solution dans $HClO_4$ 0,01M; l'acétoïne n'absorbe pas dans ces conditions; on hydrolyse 20 mg I dans 50 ml $HClO_4$ 0,01M à 25° pendant 40 min; c) par polarographie: on travaille à 25°, à force ionique constante, dans une solution d'électrolyte soigneusement désoxygénée par barbotage d'azote pendant 5 min (échelle 0–2 V, sensibilité $2 \cdot 10^{-7}$ A/mm, électrolyte de base: 50 mg gélatine + 17,6 g $NaClO_4 \cdot H_2O$, dilués jusqu'à 500 ml avec $HClO_4$ 0,01M). On mesure l'intensité du courant dû à la méthyl-vinyl-cétone à – 1,26 V; on étalonne d'abord l'appareillage à partir de solutions de concentrations connues de céto-oléfine, puis on polarographie l'hydrolysat obtenu en faisant réagir directement 20 mg I dans 10 ml d'électrolyte de base préalablement purgé à l'azote.

Les résultats fournis par ces trois méthodes concordent avec ceux obtenus par la chromatographie en phase gazeuse pour montrer qu'il se forme en moyenne 25 moles-% de méthyl-vinyl-cétone (CG: 25%, bromométrie: 24,0%, spectrophotométrie: 25%, polarographie: 26,3%).

On a également effectué l'hydrolyse de I dans un mélange tampon acide dichloracétique-dichloracétate de sodium (voir p. 2426). Pour le dosage on dilue 10 fois avec une solution $NaClO_4$ de même force ionique (0,076M). Le rendement en oléfine ne change pas.

Hydrolyse de la méthyl-4-diazo-3-pentanone-2 (III). On hydrolyse 700 mg de III par 100 ml $HClO_4$ 0,01M, puis on extrait en continu par 150 ml de chlorure de méthylène. L'extrait est séché, distillé à 50°, et le résidu (2 ml) est chromatographié en phase gazeuse comme précédemment, mais à 130°. Il apparaît 4 pics en plus de celui du solvant; les produits correspondants sont condensés à – 80° et identifiés par les spectres RMN. (CCl_4): 1. 5,01 et 5,11 ppm (multiplets, centre d'un spectre *AB*), 6,92 ppm, 2H (singulet), 7,90 ppm, 3H (singulet), 8,23 ppm, 3H (singulet à structure fine): méthyl-2-pentène-1-one-4 (XI); 2. 3,88 ppm, 1H (singulet large), 7,87 ppm, 3H (singulet), 7,90 ppm, 3H (singulet), 8,10 ppm, 3H (doublet, J = 1,3 Hz): oxyde de mésityle (X); 3. 6,03 ppm, 1H (doublet, J = 6,5 Hz), 7,72 ppm, 3H (singulet), 8,96 ppm, 3H (doublet, J = 6,5 Hz), 9,00 ppm, 3H (doublet, J = 6,5 Hz): méthyl-4-hydroxy-3-pentanone-2 (IX); 4. 6,41 ppm, 1H (singulet), 7,41 ppm, 2H (singulet), 7,83 ppm, 3H (singulet), 8,80 ppm, 6H (singulet): diacétone-alcool (XII).

L'identité de l'oxyde de mésityle et du diacétone-alcool est confirmée par les temps de rétention et la RMN. d'échantillons témoins. La comparaison des surfaces des pics du chromatogramme permet d'évaluer les quantités relatives des produits: IX 6,6%, X 22,7%, XI 8,6% et XII 62,2%[3]).

Essais cinétiques. – Les cinétiques ont été déterminées par la mesure de la décroissance de l'absorption diazo dans l'UV., effectuée avec un spectrophotomètre BECKMAN DU monofaisceau, couplé avec un enregistreur VITATRON UR 100. L'appareil est muni d'un porte-cuvettes spécial étanche, thermostatisé par circulation d'eau. Dans certains cas, nous avons dû travailler dans des solutions dioxanne-eau 40/60 *v./v.*, le solvant pour les dilutions étant constitué par un mélange de 41,412 g dioxanne purifié, et de 59,982 g de H_2O et de D_2O respectivement, préparé en rajoutant la quantité de dioxanne pur nécessaire pour compenser l'eau contenue dans l'acide concentré.

---

[3]) Des essais à blanc montrent que XII forme sur la colonne environ 20% d'acétone (identifiée par temps de rétention et spectres de RMN. et IR.). Cette proportion n'était qu'approximativement reproductible. Nous en avons tenu compte dans le calcul de la quantité de XII en admettant que la réponse du détecteur (catharomètre) est la même pour les deux substances.

On prépare d'abord une solution stock de diazocétone environ 0,01M dans l'eau (ou dans le dioxanne-eau). On en prélève ensuite une quantité exactement déterminée et comprise entre 10 et 100 μ l, qu'on dilue à 5,0 ml par l'acide d'hydrolyse préalablement thermostatisé. On agite et transfère rapidement dans la cuvette de mesure, également thermostatisée.

Il n'est donc pas possible de lire sur l'appareil la valeur initiale de l'absorption; de plus, la dérive électronique rend la valeur finale sujette à caution. Aussi avons-nous utilisé la méthode de GUGGENHEIM [40] pour le calcul de k à partir des valeurs cinétiques.

Les résultats indiqués sont les moyennes d'au moins cinq essais, parfois de neuf. La variation de k_1 en fonction du pH (détermination de k_2) est déterminée en solution aqueuse de force ionique constante: à cet effet on dilue l'acide le plus concentré de la série de mesures par une solution aqueuse de $NaClO_4$ de même force ionique (tableau 4).

Tableau 4. *Variation de k_1 en fonction de $[H^{\oplus}]$* (H_2O, 25°)

substrat	[acide]	force ionique	$k_1 \cdot 10^3\ s^{-1}$	$k_2\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
I	0,075	0,152	49,3 ± 0,7	0,65
	0,050	0,152	32,0 ± 0,7	
	0,025	0,152	16,7 ± 0,6	
	0,010	0,152	6,62 ± 0,08	
	0,0075	0,152	4,8 ± 0,2	
	0,005	0,152	3,29 ± 0,06	
III	0,100	0,200	55 ± 3	0,49
	0,075	0,200	39 ± 2	
	0,050	0,200	27 ± 1	
	0,025	0,200	18,2 ± 0,6	
	0,010	0,200	5,8 ± 0,1	
	0,0075	0,200	4,8 ± 0,3	

Les résultats pour la détermination des paramètres d'activation lors de l'hydrolyse de I sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5. *Hydrolyse de la diazo-3-butanone-2 (I) dans $HClO_4$ 0,01M aqueux: variation de la température*

température °C	°K	$k_1 \cdot 10^3\ s^{-1}$
15	288	2,37 ± 0,07
25	298	5,87 ± 0,1
35	308	14,8 ± 0,7
45	318	31,7 ± 0,8

Par évaluation graphique [41], on obtient: $E_a = 16{,}0$ kcal/mole et $\Delta S^{\neq} = -7{,}8$ u.e. Le type de la catalyse acide (générale ou spécifique) est déterminé dans un tampon acide dichloracétique-dichloracétate de sodium, à force ionique constante. Le tampon concentré est obtenu en diluant à 1,000 l avec de l'eau, 12,895 g d'acide dichloracétique et 3,00 g de NaOH: la force ionique est 0,152; on dilue avec une solution de $NaClO_4$ dans l'eau, de même force ionique (0,076M). Les résultats sont reportés dans le tableau 1. Le pH mesuré n'étant pas absolument constant, on corrige les valeurs de k_1 obtenues, à l'aide de la valeur de k_2 du tableau 4.

La mesure de l'effet isotopique cinétique du solvant est effectuée de la façon habituelle [5].

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. A. MORE O'FERRAL, Adv. physic. org. Chemistry *5*, 331 (1967).

[2] J. D. ROBERTS & W. WATANABE, J. Amer. chem. Soc. *72*, 4869 (1950); J. D. ROBERTS, W. WATANABE & R. E. MCMAHON, *ibid. 73*, 760, 2521 (1951); J. D. ROBERTS & C. M. REGAN, *ibid. 74*, 3695 (1952); K. D. WARREN, J. chem. Soc. *1961*, 2561.

[3] P. GROSS, H. STEINER & F. KRAUSS, Trans. Farad. Soc. *32*, 877 (1936); *34*, 351 (1938); E. A. MOELWYN-HUGHES & P. JOHNSON, *ibid. 37*, 282 (1941); J. D. ROBERTS, C. M. REGAN & I. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. *74*, 3679 (1952); W. J. ALBERY & R. P. BELL, Trans. Farad. Soc. *57*, 1942 (1961).
[4] J. F. LANE & R. L. FELLER, J. Amer. chem. Soc. *73*, 4230 (1951); C. E. MCCAULEY & C. V. KING, *ibid. 74*, 6221 (1952).
[5] H. DAHN & H. GOLD, Helv. *46*, 983 (1963).
[6] B. ZWANENBURG, J. B. F. N. ENGBERTS & J. STRATING, Tetrahedron Letters *1964*, 547; B. ZWANENBURG & J. B. F. N. ENGBERTS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, *84*, 165 (1965).
[7] W. JUGELT & D. SCHMIDT, Tetrahedron Letters *1967*, 985.
[8] J. B. F. N. ENGBERTS, N. F. BOSCH & B. ZWANENBURG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *85*, 1068 (1966).
[9] W. JUGELT & L. BERSECK, Z. Chem. *6*, 420 (1966).
[10] W. JUGELT & L. BERSECK, Tetrahedron Letters *1968*, 2659, 2665.
[11] H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER, J. LENOIR, G. DIDERICH & R. MALHERBE, Helv. *51*, 2065 (1968).
[12] O. DIELS & K. PFLAUMER, Ber. deutsch. Chem. Ges. *48*, 223 (1915).
[13] W. BRADLEY & G. SCHWARZENBACH, J. chem. Soc. *1928*, 2904.
[14] V. FRANZEN, Liebigs Ann. Chem. *602*, 199 (1957).
[15] M. ROSENBERGER, P. YATES, J. B. HENDRICKSON & W. WOLF, Tetrahedron Letters *1964*, 2285; M. REGITZ, F. MENZ & J. RÜTER, *ibid. 1967*, 739.
[16] M. P. CAVA, R. L. LITLE & D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. *80*, 2257 (1958).
[17] R. SCHIFF, Ber. deutsch. chem. Ges. *14*, 1375 (1881); M. O. FORSTER, J. chem. Soc. *107*, 260 (1915).
[18] H. MORRISON, S. DANISHEFSKY & P. YATES, J. org. Chemistry *26*, 2617 (1961).
[19] A. L. WILDS & A. L. MAEDER, J. org. Chemistry *13*, 763 (1948).
[20] F. V. BRUCHHAUSEN & H. HOFFMANN, Chem. Ber. *74*, 1584 (1948).
[21] G. M. KAUFMAN, J. A. SMITH, G. G. VANDER STOUW & H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. *87*, 935 (1965).
[22] M. S. NEWMAN & P. BEAL, J. Amer. chem. Soc. *71*, 1506 (1949).
[23] M. HOOREMAN, Analyt. chim. Acta *3*, 606 (1949).
[24] R. P. BELL, «Acid-base Catalysis», p. 48, Clarendon Press, Oxford 1941.
[25] A. V. WILLI, «Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie», p. 65, Vieweg Verlag, Braunschweig 1965.
[26] L. MELANDER, «Isotope Effects on Reaction Rates», Ronald Press Co., New York (1960).
[27] S. WINSTEIN, E. GRUNWALD & H. W. JONES, J. Amer. chem. Soc. *73*, 2700 (1951).
[28] M. L. BIRD, E. D. HUGHES & C. K. INGOLD, J. chem. Soc. *1954*, 634.
[29] V. GOLD, J. chem. Soc. *1956*, 4633.
[30] R. A. SNEEN & J. W. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. *91*, 362 (1969).
[31] J. L. FRY, C. J. LANCELOT, L. K. M. LAM, R. C. BINGHAM & P. v. R. SCHLEYER, travaux non publiés.
[32] A. STREITWIESER & T. D. WALSH, J. Amer. chem. Soc. *87*, 3686 (1965); M. C. WHITING, Chemistry in Britain *1966*, 482.
[33] R. N. MCDONALD & T. E. TABOR, J. Amer. chem. Soc. *89*, 6573 (1967).
[34] O. E. EDWARDS & M. LESAGE, Canad. J. Chemistry *41*, 1592 (1963); P. YATES & R. J. CRAWFORD, J. Amer. chem. Soc. *88*, 1561 (1966); M. HANACK & J. DOLDE, Tetrahedron Letters *1966*, 321.
[35] N. C. G. CAMPBELL, D. M. MUIR, R. R. HILL, J. H. PARISH, R. M. SOUTHAM & M. C. WHITING, J. chem. Soc. (B) *1968*, 355; M. PANKOVA, J. SICHER, M. TICHY & M. C. WHITING, *ibid. 1968*, 365.
[36] H. J. BESTMANN & L. GÖTHLICH, Liebigs Ann. Chem. *655*, 1 (1962).
[37] O. DIELS & E. STEPHAN, Ber. deutsch. chem. Ges. *40*, 4336 (1907).
[38] S. NIRDLINGER & S. F. ACREE, Amer. chem. J. *43*, 358 (1910).
[39] L. CLAISEN & O. MANASSE, Liebigs Ann. Chem. *274*, 71 (1893).
[40] E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag. *2*, 538 (1926).
[41] A. STREITWIESER, Chem. Rev. *56*, 580 (1956).