

## DISCUSSION DES FACTEURS CAPABLES D'INFLUENCER L'ÉQUILIBRE TAUTOMÈRE D'ACIDES CÉTONIQUES

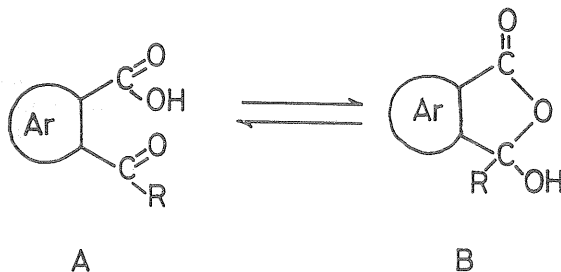
par L. CHRISTIAENS et M. RENSON

### SUMMARY

We are discussing the role of the principal factors, namely the conjugation of the carbonyl group, the strain of the ring formed and the steric effects on the ring-chain tautomerism of various ortho ketonic aromatic acids.

### I. INTRODUCTION

La synthèse et la structure ouverte ou cyclique de différents acides cétoniques aromatiques ( $A \rightleftharpoons B$ ) ayant été établies précédemment [1], [2], nous allons tenter dans ce travail de discuter les différents facteurs capables d'influencer cet équilibre.



Nous avons choisi d'étudier les acides benzoylés ( $R = C_6H_5$ ) comparativement à l'acide *o*-benzoylbenzoïque. L'un de nous [3], [4] a montré en effet qu'en série benzénique la tendance à former un cycle lactonique diminue suivant la séquence  $R = H \simeq -CH_3 > -Ph \gg -Mésityle$ , et en a fourni une interprétation satisfaisante. Il nous a donc paru logique de prendre comme modèle de notre étude l'acide *o*-benzoylbenzoïque; celui-ci est, semble-t-il, un cas intermédiaire sur lequel des modifications minimales de structure seront de nature à modifier le plus aisément l'équilibre tautomère. Toutefois, lorsque l'équilibre étudié, dans le cas d'un acide benzoylé, est fortement déplacé vers l'une ou l'autre forme, nous examinerons les deux acides mésitylé ou acétylé correspondants, afin de vérifier si les hypothèses de départ restent valables.

Manuscrit reçu le 17 février 1972.

## II. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Comme nous l'avons précisé antérieurement [2], nous avons divisé les facteurs susceptibles d'influencer l'équilibre tautomère des acides cétoniques en trois groupes principaux :

- degré de conjugaison du carbonyle cétonique;
- tension du cycle lactonique formé;
- effets stériques.

Une telle séparation est évidemment arbitraire, car, dans la plupart des cas, c'est la somme de ces trois influences simultanées que nous observons. Néanmoins, nous avons pensé qu'il était plus logique d'examiner chacun de ces facteurs séparément afin d'avoir une idée la plus nette possible de son influence éventuelle. Nous discuterons ensuite l'influence globale de ces divers éléments afin d'interpréter la structure observée.

### a) *Degré de conjugaison du carbonyle cétonique.*

Le degré de conjugaison du carbonyle cétonique dépend évidemment de la nature des cycles aromatiques présents dans la molécule.

#### *α. Cycle secondaire (nature de R).*

Nous avons montré précédemment qu'en raison de la résonance, qui stabilise davantage la forme ouverte, la structure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque est déplacée vers sa forme ouverte par rapport aux acides *o*-formyl et *o*-acétyl benzoïques. Le remplacement du noyau benzénique R par un naphthalène ( $R = C_{10}H_7$ ) devrait donc stabiliser davantage la forme ouverte. C'est effectivement ce que nous observons dans les divers acides naphtoylés étudiés.

#### *β. Cycle de base.*

Le remplacement du cycle benzénique de base (Ar) par le naphthalène devrait conduire également à des modifications semblables. Il faut toutefois souligner ici que dans les dérivés 2,3 du naphthalène, apparaît en plus un effet de tension du cycle lactonique (voir *infra*).

### b) *Influence de la tension du cycle lactonique formé.*

La tension du cycle lactonique est un facteur important de modification de l'équilibre tautomère vers la forme ouverte. Cette tension est elle-même conditionnée par deux facteurs qui nous paraissent discernables :

- α. la taille du cycle;
- β. la longueur de la liaison C = C.

Nous allons les examiner séparément.

#### *α. Taille du cycle.*

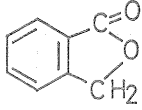
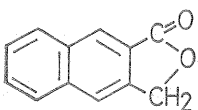
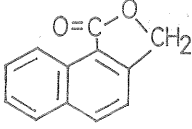
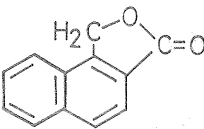
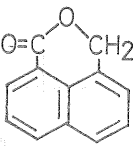
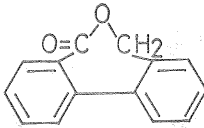
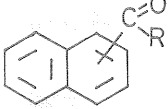
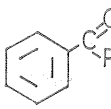
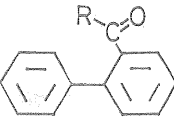
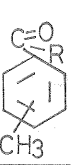
Pour avoir une idée relativement précise de la tension des différents cycles lactoniques, nous avons déterminé par spectrographie infra-rouge, la position précise des vibrations carbonyles d'un certain nombre de ces lactones et les avons comparées à celles des esters ouverts correspondants.

Les valeurs expérimentales sont reprises dans le tableau A.

Comme le révèle le tableau A, la tension est nettement plus forte dans les cycles à cinq chaînons du type phtalide (I → IV)  $\Delta\nu = \nu_{C=O} \text{ phtalide} - \nu_{C=O} \text{ est} =$

TABLEAU A.

Fréquences  $\nu_{C=O}$  précises ( $CCl_4$ ) de lactones, esters méthyliques et cétones correspondantes.

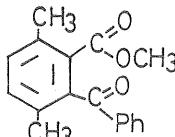
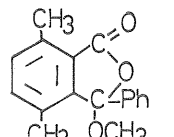
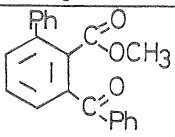
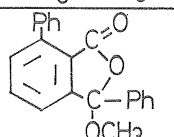
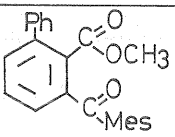
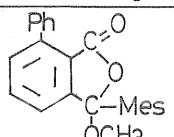
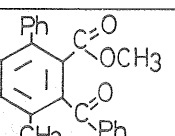
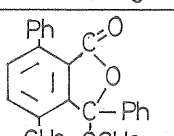
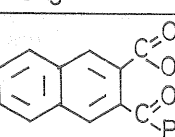
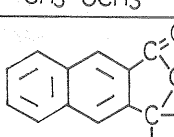
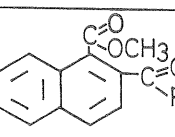
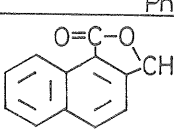
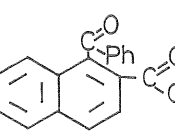
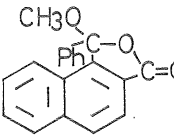
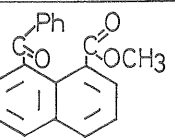
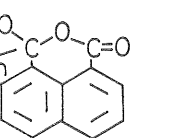
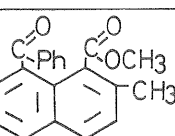
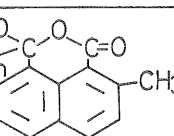
I		1778	IV		1781				
II		1776	V		1778				
III		1737	VI		1730				
	R	$\alpha$	$\beta$		R				
	-OCH3	VII 1725	VIII 1725		-OCH3	XI 1730			
	-Ph	IX 1663	X 1663		-Ph	XII 1664			
	R					R	o	m	p
	-OCH3	XIII 1724-1735	-OCH3	XV 1726		XVII 1726	XIX 1726		
	-Ph	XIV 1670	-Ph	XVI 1667	XVIII 1665	XX 1662			

$\pm 50 \text{ cm}^{-1}$  que dans la naphthalide III, cycle à six chaînons,  $\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$ , et à fortiori dans la diphenide VI, cycle à sept chaînons. Il faut noter que cette comparaison semble révéler encore l'existence d'une certaine tension dans la naphthalide. La tension doit logiquement défavoriser la forme cyclique. C'est pourquoi les acides conduisant au cycle naphthalide à six atomes ont une tendance cyclique nettement plus prononcée que ceux dont le cycle lactonique serait à cinq atomes. La tendance à la cyclisation devrait s'amplifier encore dans la formation de cycles moins tendus à sept atomes. Toutefois, dans les acides cétoniques dérivés du diphenyle en 2,2', nous n'avons jamais pu mettre en évidence la moindre trace d'un cycle diphenide. Il semble certain que la rotation libre éloigne suffisamment les deux groupements l'un de l'autre, Si on supprime en effet cette rotation, comme dans l'acide cétonique dérivé du phénanthrène en 1-8, la forme lactonique est nettement prédominante.

TABLEAU B.

Fréquences I.R. précises des esters méthyliques ouverts et  
cycliques d'acides cetoniques.

1.		1680 1731		1785
2.		1675 1729		1786
3.		1671 1732		non obtenu
4.		1678 1733		1786
5.		1675 1736		1776
6.		1670 1737		1778
7.		1680 1728		1783

8.		1680 1732		1773
9.		1674 1732		1788
10.		1680 1735		1784
11.		1680 1730		1783
12.		1679 1730		1784
13.		1676 1735		1776
14.		1682 1729		1783
15.		1670 1728 1739		1735
16.		1671 1719 1746		1729

*β. Longueur de la liaison C = C.*

A priori, il nous paraît logique de penser qu'une variation de la longueur de la liaison C = C des carbones porteurs des deux substituants carbonyles et carboxyle va induire une modification des angles et donc de la tension du cycle lactonique, et par conséquent, de la  $\nu_{C=O}$  qui y correspond. Les différences entre les positions des fréquences C = O dans les phtalides et leurs esters correspondants, ont les valeurs suivantes :

$$\Delta\nu_{C=O} \text{ I : } 48 \text{ cm}^{-1} \text{ II : } 51 \text{ cm}^{-1} \text{ IV : } 56 \text{ cm}^{-1} \text{ V : } 53 \text{ cm}^{-1}$$

Les variations sont ici beaucoup moins fortes que sous l'influence de la taille du cycle et il est plus hasardeux de vouloir en tirer des conclusions trop définitives. Toutefois, il semble qu'on puisse en déduire prudemment certains renseignements. La légère mais réelle augmentation de fréquence de la lactone en 2,3 du naphthalène (IV) par rapport à celle en 2, 1 (V) est certainement en relation avec les différences de longueurs de liaison en 2,3 (1,42 Å) et en 2,1 (1,37 Å) du naphthalène. Elle semble indiquer une tension supplémentaire dans le cycle lactonique correspondant.

*c. Effets stériques.*

Il semble en règle générale, que l'effet stérique influence considérablement l'équilibre tautomère étudié. Pour essayer d'en interpréter l'influence sur chacune des formes tautomères, nous avons déterminé avec précision la fréquence d'absorption des carbonyles dans les esters cétoniques de forme ouverte et dans leurs isomères cycliques. (tableau B).

Nous discuterons séparément chacun des groupes d'acides (acides *o*-aroylbenzoïques, acides benzoynaphtoïques...) et les comparerons à l'acide *o*-benzoylbenzoïque 1 pris comme référence.

*α. Acides o-aroylbenzoïques.*

*1. Effet stérique dû au cycle secondaire.*

L'acide 2 (un CH<sub>3</sub> en ortho dans le cycle secondaire) a une tendance plus ouverte que l'acide 1. Or, l'ester 2 C ne présente guère de différence avec son correspondant 1 C. Par contre l'ester 2 N révèle, à côté d'une fréquence C = O ester fort semblable, une diminution plus sensible de fréquence de la vibration carbonyle. Il y a donc stabilisation de la forme ouverte par résonance, comparativement à 1.

Cette variation va en sens inverse de celle observée en passant de la benzophénone à l'*o*-tolylphénylcétone (tableau A).

L'examen des modèles atomiques montre que contrairement au cas de ces benzophénones, le groupement — CH<sub>3</sub> nouveau n'apporte pratiquement pas d'encombrement supplémentaire, vis-à-vis des deux groupements déjà situés en dehors du plan. Le seul effet visible du CH<sub>3</sub> est donc un effet électronique donneur, qui augmente la conjugaison.

Si on examine le cas des deux esters 3 N et 4 N, on constate une différence sensible entre les deux absorptions cétoniques, responsable d'une stabilisation plus grande de 3 N par résonance. Celle-ci ne semble pas due à une conjugaison supérieure avec le sommet  $\alpha$  du naphthalène, car elle ne se marque pas dans les  $\alpha$  et  $\beta$  benzoyl naphthalènes. Elle serait donc due à un effet stérique moindre dans 3. Comme de plus, les modèles atomiques montrent un encombrement plus important dans 4 C, qui n'a d'ailleurs jamais été obtenu, que dans 3 C, il n'est pas étonnant que l'acide 4 montre une tendance cyclique plus grande que son isomère 3.

## 2. Effet stérique dû au cycle principal.

a) L'introduction d'un groupement  $-\text{CH}_3$  dans le cycle principal et en ortho du carboxyle (acide 5) provoque une évolution de l'équilibre vers la forme cyclique qui peut être attribuée à l'effet stérique de ce substituant. En effet, ce dernier affecte surtout la forme ouverte 5 N et en particulier la position coplanaire du  $\text{C}=\text{O}$  ester; la fréquence augmente en infra-rouge ( $\Delta\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$ ). Par contre, la  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  cétonique baisse légèrement. Le carbonyle cétonique peut ainsi assurer une conjugaison un peu meilleure et sa fréquence baisse de  $5 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à l'acide benzoyl benzoïque. La forme cyclique est par contre stériquement peu affectée en raison de l'éloignement du  $\text{C}=\text{O}$ . Nous expliquons la diminution de fréquence dans ce cas ( $9 \text{ cm}^{-1}$ ) par l'effet donneur du  $-\text{CH}_3$  sur le  $\text{C}=\text{O}$  adjacent. Nous observons le même phénomène dans les esters (6) mais à un degré moindre, pour deux raisons : d'une part, la forme cyclique 6 C, est stériquement plus encombrée que la forme cyclique 1 C à cause du groupement  $\alpha$  naphthyle; d'autre part, la conjugaison du  $\text{C}=\text{O}$  cétonique dans la forme normale est meilleure, comme le montre sa fréquence  $\text{C}=\text{O}$ .

L'introduction d'un second  $\text{CH}_3$  (acide 8) accentue encore ce phénomène de déstabilisation de la forme ouverte et l'acide 8 présente une forme cyclique prépondérante.

b) Lorsque le  $-\text{CH}_3$  est en ortho du carbonyle dans le cycle principal (acide 7), les modifications intervenues par rapport à l'isomère 5 sont les suivantes : déstabilisation nette de la forme cyclique ( $\Delta\nu_{5 \rightarrow 7} = 7 \text{ cm}^{-1}$ ) par effet stérique, relative déstabilisation de la forme ouverte (la fréquence  $\text{C}=\text{O}$  ester diminue ( $9 \text{ cm}^{-1}$ ), la fréquence  $\text{C}=\text{O}$  cétonique augmente de  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Tous ces faits contribuent à donner à l'acide 7 une structure moins cyclique que l'acide 5.

c) La substitution de l'acide *o*-benzoylbenzoïque par un groupement phényle (acide 9) est par contre plus difficile à expliquer, La forme cyclique semble plus déstabilisée par un phényle que par un méthyle, alors que l'effet sur la forme ouverte est assez semblable.

## $\beta$ . Acides naphthoïques cétoniques.

L'ester 12 N et son isomère 12 C ont des fréquences  $\text{C}=\text{O}$  très voisines de celles des esters 1 N et 1 C. La tautomérie doit donc être fort semblable dans ces deux acides, et ce fait est confirmé expérimentalement.

Les esters 13 N et 14 N présentent par contre des fréquences  $\text{C}=\text{O}$ , qui montrent que l'hydrogène sur le sommet  $\alpha'$  du naphthalène crée un fort encombrement stérique sur la fonction  $\text{C}=\text{O}$  adjacente et l'oblige à sortir du plan. Cependant, étant donné l'effet stérique beaucoup plus important dans l'ester 14 C que dans la lactone 13 C, on devrait s'attendre à une structure plus cyclique pour l'acide 13 que pour l'acide 14. C'est bien ce que confirme l'expérience.

Le cas des esters 15 N et 16 N est particulier; en effet, on y observe trois bandes  $\text{C}=\text{O}$ , dont un dédoublement de la fréquence  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ester, qui n'a pas trouvé d'explication satisfaisante. Dans ces acides, on observe une stabilisation marquée de la forme cyclique (cycle à six chaînons); celle-ci serait de nature à nous faire admettre une structure fortement déplacée dans le sens cyclique pour les acides dérivés du naphthalène en 1,8. Or les résultats expérimentaux montrent que la tendance à former un cycle n'est pas aussi forte que prévue. Nous attribuons ce fait à la stabilisation assez inhabituelle de la forme ouverte en raison de l'éloignement

des deux groupements fonctionnels, qui facilite la conjugaison notamment du groupement cétonique avec le cycle principal.

Les arguments que nous venons de développer montrent qu'il est possible d'interpréter dans une certaine mesure, le comportement d'un acide cétonique sur la base des données infra-rouges des deux formes d'esters qui en dérivent.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHRISTIAENS L. et RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **78** (1969), 359.
- [2] CHRISTIAENS L. et RENSON M., *Bull. Soc. Royale des Sciences de Liège*, à paraître.
- [3] RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **70** (1961), 77.
- [4] GOLDSTEIN-GOLAIRE J. et RENSON M., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **71** (1962), 159.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur TARTE, qui a mis aimablement à notre disposition un spectrographe Unicam, pour nous permettre de déterminer les spectres infra-rouges précis dans le domaine des  $C = O$ .

*Université de Liège,  
Faculté des Sciences  
Laboratoire de Chimie Organique,  
Institut de Chimie  
Ibis, quai Roosevelt,  
4000 Liège*