ARYLATION DES QUINONES PAR LES SELS DE DIAZONIUM

VIII. SUR LES 3-ARYL-1,2-NAPHTOQUINONES

JACQUES ASSELIN, PAUL BRASSARD ET PHILIBERT L'ECUYER
Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec

Reçu le 12 mai 1966

RÉSUMÉ

Les 3-aryl-1,2-naphtoquinones se sont avérées les seuls produits de la réaction des sels de benzènediazonium avec la 1,2-naphtoquinone. Ces résultats sont différents des données antérieures. Nous avons recherché le meilleur milieu réactionnel pour effectuer la substitution et nous avons discuté la portée des résultats sur le mécanisme de la réaction.

ABSTRACT

The arylation of 1,2-naphthoquinone by benzenediazonium salts, in contrast to previously published results, gave only 3-aryl-1,2-naphthoquinones with poor to fair yields. The best reaction medium has been sought and the implications of the results with regard to the reaction mechanism are discussed.

La réaction des quinones avec les sels de diazonium aromatiques présente encore certains problèmes. En particulier, les mécanismes radicalaires proposés (1, 2) pour la réaction de Meerwein ne lui semblent pas appropriés. En effet, au cours de travaux sur les quinones (3 et la présente communication), nous avons observé que, contrairement à ce qui se produit dans la réaction de Meerwein avec d'autres composés carbonylés α,β-insaturés, l'addition de sels cuivriques au milieu réactionnel n'améliore pas le rendement de la réaction. Nous avons constaté également que les réactions des sels de benzènediazonium avec la chloroquinone, la toluquinone ou la 1,2-naphtoquinone, de même que les réactions des sels de benzènediazonium substitués en position ortho, ainsi que d'autres peu réactifs, avec la benzoquinone même donnent lieu à la formation d'un intermédiaire dans le mélange réactionnel. Cet intermédiaire, qui apparaît d'abord sous la forme d'un solide ou d'un liquide visqueux, dégage lentement de l'azote pour devenir éventuellement cristallin.

Nous avons déjà souligné (3) que la nature de l'anion du sel de diazonium n'influe pas sur le cours de la réaction avec les quinones, alors qu'un chlorure ou un bromure est nécessaire à la réaction de Meerwein. De plus, Bergmann et Weizman (4) ont démontré que la stabilité des sels de diazonium constitue le plus important des facteurs qui influencent le cours de la réaction. Nous avons au contraire observé que la nature de la quinone joue aussi un rôle considérable. Ainsi, dans des conditions identiques, la réaction du chlorure de benzènediazonium avec la benzoquinone est complète en 30 min; avec la chloroquinone le dégagement gazeux ne cesse qu'au bout de 24 h, tandis qu'avec la toluquinone la réaction dure plusieurs jours.

Toutes ces données expérimentales semblent favoriser un mécanisme différent de celui de la réaction de Meerwein. Elles permettent en outre d'en formuler un (7, 8) qui rend compte de toutes ces divergences (Schéma 1).

Nous avons pensé que la présence d'un substituant sur le noyau de la quinone pourrait influencer la direction de la substitution, mais nos expériences sur l'arylation de quelques quinones substituées (5 et résultats inédits) n'ont pas donné les résultats significatifs escomptés. Celles-ci ont montré que la substitution est peu sensible aux effets directeurs d'un substituant et qu'elle donne naissance à tous les isomères bisubstitués possibles.

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by UOV on 11/13/14
For personal use only.

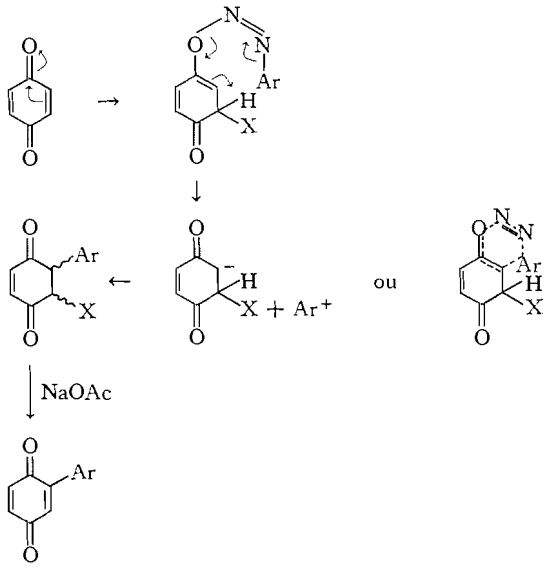

SCHÉMA 1.

Il est par contre bien établi que la 1,2-naphtoquinone subit la substitution électrophile (nitration) en position 3 et la substitution nucléophile (réaction de Thiele) en position 4. Un mécanisme radicalaire devrait conduire à la substitution en position 3.

Kvalnes (6) avait déjà trouvé que la substitution de la 1,2-naphtoquinone à l'aide du sel de *p*-carboxybenzènediazonium dans l'acide acétique en solution aqueuse n'aboutissait qu'à un dérivé bisubstitué. Toutefois, une étude de cette réaction avec d'autres sels de diazonium dans divers milieux réactionnels et à différentes températures nous a donné les produits monosubstitués en position 3. Nous n'avons pu déceler que des traces de produits bisubstitués. Ici encore, la présence de sels cuivriques dans le milieu réactionnel n'affecte pas le rendement mais elle permet, cependant, d'obtenir un produit plus facile à purifier. Les solutions d'acétone à 65% en volume, à 0°, et d'acide formique à 55% en volume, à 20°, dans l'eau se sont avérées les meilleurs solvants.

Les réactions représentées au Schéma 2 nous ont permis d'établir les structures des naphtoquinones ainsi obtenues.

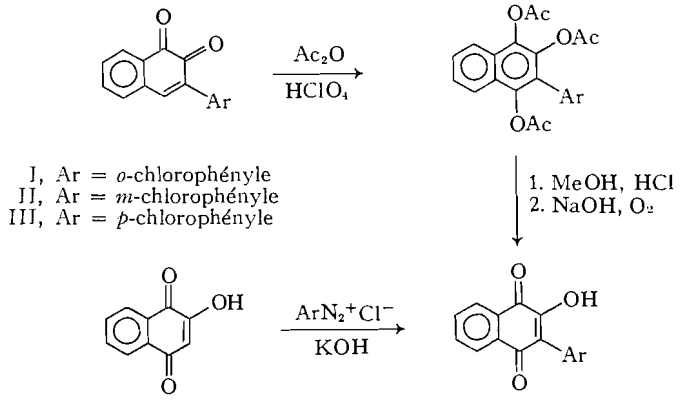

SCHÉMA 2.

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by UOV on 11/13/14
For personal use only.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Arylation de la 1,2-naphtoquinone

Le sel de diazonium se prépare de la façon habituelle par addition lente d'une solution de nitrite de sodium (1.6 g) dans de l'eau (10 ml) à un mélange de l'amine (0.02 mole), de 5.0 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 25 ml d'eau. On ajoute goutte à goutte la solution ainsi obtenue à un mélange, maintenu entre 20 et 25°, de 3.2 g (0.02 mole) de 1,2-naphtoquinone, de 4.9 g (0.06 mole) d'acétate de sodium, de 0.5 g de chlorure cuivrique, de 80 ml d'acide formique et de 25 ml d'eau. On agite ensuite à la température ambiante jusqu'à ce que l'évolution d'azote soit complète (environ 12 h); puis on refroidit, on filtre et on triture le résidu avec un peu de méthanol glacé. La purification par chromatographie (gel de silice–benzène) n'améliore pas sensiblement le rendement.

3-o-Chlorophényl-1,2-naphtoquinone (I)

La substance cristallise en feuillets jaune-orangé (5%) dans l'éthanol à 70%, p.f. 171–172°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 5.87, 5.96, 6.02, 6.26 μ.

Anal. Calc. pour $C_{16}H_9O_2Cl$: C, 71.52; H, 3.38; Cl, 13.20. Trouvé: C, 71.63; H, 3.51; Cl, 13.11.

3-m-Chlorophényl-1,2-naphtoquinone (II)

Cristallisée dans l'acide acétique à 75% puis dans le benzène, la substance est obtenu en aiguilles rouges (17%), p.f. 197–198°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 5.88, 5.96, 6.02, 6.27 μ.

Anal. Calc. pour $C_{16}H_9O_2Cl$: C, 71.52; H, 3.38. Trouvé: C, 71.76; H, 3.46.

3-p-Chlorophényl-1,2-naphtoquinone (III)

La substance cristallise dans l'acide acétique à 75% en fines aiguilles rouges (37%), p.f. 214.5–215.0°; $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 5.88, 5.96, 6.27 μ.

Anal. Calc. pour $C_{16}H_9O_2Cl$: C, 71.52; H, 3.38; Cl, 13.20. Trouvé: C, 71.30; H, 3.40; Cl, 13.34.

TABLEAU I

2-Hydroxy-3-aryl-1,4-naphtoquinones

Groupe substituant	$\lambda_{max}^{CHCl_3}$ (μ)	Point de fusion et point de fusion mélangé	Point de fusion (littérature)
3-*o*-Chlorophényle	3.94, 5.99, 6.24	195–196°	194–195.5° (9)
3-*m*-Chlorophényle*	3.94, 5.99, 6.23	151.5–152.5°	203–204° (9)
3-*p*-Chlorophényle	3.93, 6.00, 6.24	190.5–191.5°	187.4–188° (9)

*Anal. Calc. pour $C_{16}H_9O_3Cl$: C, 67.50; H, 3.19; Cl, 12.45. Trouvé: C, 67.59; H, 3.16; Cl, 12.65.

Les 2-Hydroxy-3-aryl-1,4-naphtoquinones

On ajoute 0.5 g de 3-aryl-1,2-naphtoquinone à un mélange d'anhydride acétique (10 ml) et de 5 gouttes d'acide perchlorique à 70%, et la température est élevée lentement jusqu'à dissolution complète; puis on refroidit et verse dans de l'eau. Le triacétate brut est ensuite décomposé par chauffage à reflux dans un mélange de méthanol (10 ml) et d'acide chlorhydrique concentré (0.3 ml) pendant 1 h. On évapore à sec sous vide, on ajoute 30 ml d'eau, on porte le pH à 8 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5% et l'on fait passer un courant d'air dans la solution pendant 1 h. Les 2-hydroxy-3-aryl-1,4-naphtoquinones (60–70%) obtenues après acidification sont identiques aux substances (point de fusion mélangé et spectres infrarouges) préparées d'après Fieser et Leffler et leurs collaborateurs (9) (Tableau I). La 2-hydroxy-3-(*m*-chlorophényl)-1,4-naphtoquinone obtenue par cette méthode diffère toutefois sensiblement par son point de fusion de la substance déjà décrite.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Ministère de l'Education de la Province de Québec pour une bourse de perfectionnement accordée à l'un de nous (J. A.), ainsi que le Conseil National de Recherches du Canada pour l'octroi de subventions qui ont permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. K. Kochi. J. Am. Chem. Soc. **79**, 2942 (1957).
2. S. C. Dickerman, K. Weiss et A. K. Ingberman. J. Am. Chem. Soc. **80**, 1904 (1958).
3. P. Brassard et Ph. L'Ecuyer. Can. J. Chem. **36**, 700 (1958).
4. F. Bergmann et J. Weizman. J. Org. Chem. **9**, 415 (1944).
5. P. Brassard et Ph. L'Ecuyer. Can. J. Chem. **36**, 814 (1958).
6. D. E. Kvalnes. J. Am. Chem. Soc. **56**, 2478 (1934).
7. P. Brassard. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec. 1957.
8. J. F. Bagli et Ph. L'Ecuyer. Can. J. Chem. **39**, 1037 (1961).
9. L. F. Fieser et M. T. Leffler *et al.* J. Am. Chem. Soc. **70**, 3203 (1948).

Can. J. Chem. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by UOV on 11/13/14
For personal use only.