

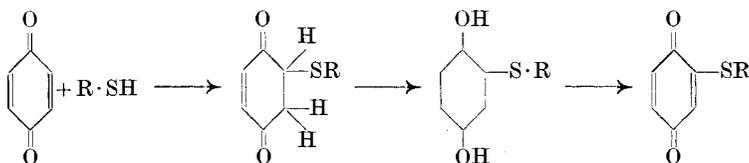
## 75. Mono-alcylmercapto-quinones.

## Méthode de synthèse simple

par W. Alcalay.

(8 II 47)

Les dérivés alcylés et arylés de mercapto-quinones s'obtiennent le plus souvent par fixation d'un thioalcool ou d'un thiophénol sur une molécule quinonique d'après le schéma suivant:



La réaction est en général difficile à arrêter au produit mono-substitué. Si la quinone possède plusieurs points réactifs, on obtient simultanément des dérivés di- ou trisubstitués, dont la proportion varie selon les conditions d'expérience. Alors que l'addition des thiophénols s'opère assez facilement, il n'en est pas toujours de même des thioalcools, surtout quand on désire des dérivés monosubstitués. Aussi ne connaît-on pas une dizaine de représentants alcylés de la série benzénique. Citons à titre d'exemples le produit des réactions:

- benzoquinone + acide thioglycolique<sup>1)</sup>
- benzoquinone + acide thiol-propionique<sup>1)</sup>
- benzoquinone + mercapto-campbre<sup>2)</sup>
- benzoquinone + esters de la cystéine<sup>3)</sup>
- toluquinone + benzylmercaptan<sup>4)</sup>
- duroquinone + acide thioglycolique<sup>1)</sup>
- duroquinone + octyl-mercaptan<sup>1)</sup>

Les rendements sont le plus souvent médiocres, et les dérivés correspondant aux mercaptans les plus simples sont inconnus. On en a décrit un seul représentant: la méthylmercapto-benzoquinone V obtenue par voie indirecte à partir de la 3-méthylmercapto-diméthyl-aniline (5 stades intermédiaires)<sup>5)</sup>.

La présente communication indique une méthode générale simple permettant la synthèse de mono-alcylmercapto-benzoquinones difficilement accessibles par les méthodes connues.

<sup>1)</sup> Snell et Weissberger, Am. Soc. **61**, 450 (1939).

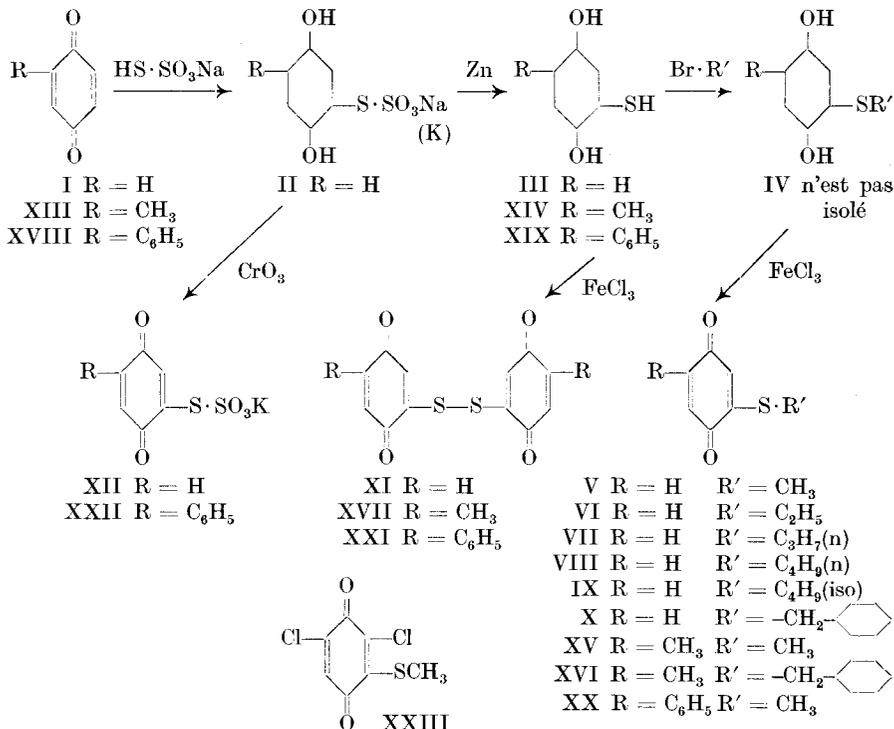
<sup>2)</sup> Dimroth et coll., A. **545**, 126 (1940).

<sup>3)</sup> R. Kuhn et Beinert, B. **77**, 606 (1944).

<sup>4)</sup> Posner et Lipski, A. **336**, 117 (1904).

<sup>5)</sup> Zincke et Müller, B. **46**, 1777 (1913).

La marche à suivre est montrée dans la schéma suivant:



Pour obtenir par exemple les dérivés de la benzoquinone, on opère comme suit:

Une solution acétique de benzoquinone est soumise à froid, selon le D.R.P. 175 070<sup>1)</sup>, à une solution concentrée de thiosulfate de sodium. Le mélange se décolore, et il se forme l'hydroquinone II que l'on réduit sans autre par la poudre de zinc en milieu chlorhydrique. Il en résulte une mercapto-hydroquinone III bien cristallisée. Après alcoylation du groupe thiol au moyen d'un bromure aliphatique, on oxyde le 1,4-dioxy-phényl-thioéther obtenu IV, par le chlorure de fer(III) concentré. L'alcoylmercapto-benzoquinone cherchée précipite.

Ces transformations successives se font avec de bons rendements. En variant la nature du bromure d'alcoyle, on peut obtenir toutes les mercapto-quinones voulues. Pour les méthylations, on se sert soit de l'iodure de méthyle, soit du sulfate de méthyle. L'iodure de méthyle et les bromures d'éthyle, de propyle normal, de butyle normal, d'isobutyle et de benzyle nous ont fourni de cette manière les quinones sulfurées V à X.

La réaction peut être étendue à toute quinone réagissant avec le thiosulfate de sodium.

<sup>1)</sup> D.R.P. 175 070 (1905); Frdl. 8, 140.

Avec la toluquinone par exemple, nous avons préparé la 4-méthylmercapto-toluquinone XV et la 4-benzylmercapto-toluquinone XVI. La phényl-benzoquinone XVIII nous a donné la méthylmercapto-phénylbenzoquinone XX. La formation d'isomères n'a pas été observée. Comme produits intermédiaires, nous avons isolé le méthyl- et le phényl-dioxy-thiophénol XIV et XIX. L'oxydation de ces deux composés donne respectivement les disulfures diquinoniques XVII et XXI. On obtient l'homologue inférieur, le disulfure XI, de la même façon à partir de la mercapto-hydroquinone III. Par oxydation chromique des hydroquinones du type II, nous avons obtenu, d'autre part, les thiosulfates quinoniques XII et XXII.

En appliquant la suite des réactions aux quinones halogénées, on aboutit aussi, et avec la même facilité, à des sulfures quinoniques. A titre d'exemple, nous avons transformé la 2,6-dichloro-quinone en 2,6-dichloro-3-méthylmercapto-benzoquinone XXIII.

### Partie expérimentale.

Le 1,4-dioxy-phényl-thiosulfate de potassium II<sup>1)</sup> et la quinone correspondante XII s'obtiennent facilement d'après les indications du D.R.P. 175 070<sup>2)</sup>. Voir aussi Heller<sup>3)</sup>. Dans la préparation de XII, l'isolement de II n'est pas nécessaire.

#### 1,4-Dioxy-thiophénol III.

Dissoudre 2,6 gr. d'hydroquinone II (0,01 mol) dans 10 parties d'eau, ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, puis peu à peu 5 gr. de poudre de zinc. Il y a un fort dégagement d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Maintenir la température vers 40—50° C. La réaction terminée, on laisse refroidir. La solution acide est extraite trois fois à l'éther. L'extrait étheré, évaporé à sec dans le vide en présence de potasse caustique, abandonne de longues aiguilles incolores de mercaptan pratiquement pur. On peut recristalliser dans du benzène. Aiguilles incolores. P. de f. 118°.

L'acétate de plomb donne un sel jaune, l'acide nitreux en solution étherée une réaction colorée verte fugace. On peut titrer le mercaptan par NaOH 0,1 n.

3,655 mgr. subst. ont donné 6,810 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,445 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C 50,68	H 4,25%
Trouvé „	50,87	„ 4,42%

#### «Disulfure de benzoquinone» XI.

Ajouter à une solution de 285 mgr. de mercaptan III dans 10 parties d'alcool ordinaire 3,5 cm<sup>3</sup> de chlorure de fer(III) 2 n. La diquinone se sépare sous forme d'un précipité jaune assez peu soluble dans l'alcool et l'éther, davantage dans le méthanol. Recristalliser dans de l'acide acétique glacial. Petits cristaux jaunes se décomposant vers 178°. Rendement quantitatif.

3,450 mgr. subst. ont donné 6,560 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,710 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Calculé C 51,79	H 2,17%
Trouvé „	51,87	„ 2,31%

<sup>1)</sup> Nous préférons cette nomenclature à celle de Heller et du D. R. P. 175 070 qui considèrent les corps de ce type comme des aryl-thiosulfonates.

<sup>2)</sup> D.R.P. 175 070 (1905); Frdl. 8, 140.

<sup>3)</sup> Heller, J. pr. [2] 108, 257 (1924).

*Méthylmercapto-benzoquinone V.*

a) On dissout 568 mgr. de dioxy-thiophénol III (4 millimols) dans 4 à 5 cm<sup>3</sup> de méthanol, et on ajoute une quantité équimoléculaire d'éthylate de sodium hydrolysé<sup>1)</sup> en solution alcoolique (160 mgr. NaOH). On additionne 640 mgr. (0,28 cm<sup>3</sup>) d'iode de méthyle (4,4 millimols) et on chauffe le mélange en tube scellé pendant 2 heures au bain-marie bouillant. Il se dépose de l'iodure de sodium. Après refroidissement, on acidifie avec 1 goutte d'acide acétique glacial. Sans isoler le thioéther formé, on ajoute au liquide, en agitant, 4 cm<sup>3</sup> de chlorure de fer(III) 2 n. Il précipite des aiguilles rouge-brun que l'on filtre, lave à l'eau et recristallise dans un peu de méthanol. Belles aiguilles rouge-brun fondant à 148°. Rendement 440 mgr. de méthylmercapto-quinone pure.

b) Dissoudre 568 mgr. (4 millimols) de mercapto-hydroquinone III dans 10 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 2% contenant une trace de dithionite de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ajouter, en refroidissant et en agitant, 550 mgr. (4,4 millimols) de sulfate de méthyle (0,55 cm<sup>3</sup>) répartis en 3 portions. Après chaque addition, on agite 10 minutes au moins, et à la fin jusqu'à disparition complète du sulfate de méthyle. La solution neutre ou légèrement acide est ensuite additionnée de 4 cm<sup>3</sup> de chlorure de fer(III) 2 n. Le précipité de méthylmercapto-quinone est purifié comme précédemment. Rendement: 300—400 mgr. de quinone pure. P. de f. 148°.

3,465 mgr. subst. ont donné 6,965 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,290 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	54,53	H	3,92%
	Trouvé „	54,81	„	4,17%

*Ethylmercapto-benzoquinone VI.*

On opère en principe dans les conditions décrites pour la méthylmercapto-quinone sous chiffre (a). A la place d'iodure de méthyle, on utilise le bromure d'éthyle (480 mgr. = 0,34 cm<sup>3</sup> = 4,4 millimols), et on chauffe le mélange à 80° en tube scellé (ampoule à médicament) pendant 4 heures. On refroidit le liquide et on ajoute 4 cm<sup>3</sup> de chlorure de fer(III) 2 n. Il y a prise en masse d'aiguilles rouge-brun que l'on filtre immédiatement et lave soigneusement à l'eau. On obtient 500 mgr. de produit brut. Par dissolution dans 10 parties d'alcool ordinaire et filtration à chaud, on sépare une petite quantité (20 mgr.) de sous-produit peu soluble.

L'éthylmercapto-benzoquinone cristallise dans le filtrat sous forme d'aiguilles rouge-brun fondant à 94—95°. Rendement global: 420 mgr. de produit pur.

3,275 mgr. ont donné 6,885 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,440 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	57,12	H	4,80%
	Trouvé „	57,36	„	4,92%

Le sous-produit se présente sous forme d'écailles jaunes se décomposant progressivement à partir de 180°. Recristallisé dans de l'acide acétique glacial, le corps donne de magnifiques aiguilles rouges de même point de décomposition. Lorsque celles-ci sont dissoutes dans un solvant à chaud, puis additionnées d'un peu d'eau, le produit cristallise de nouveau en écailles jaunes.

*n-Propylmercapto-benzoquinone VII.*

On prépare comme pour les homologues inférieurs le sel sodique de 568 mgr. (4 millimols) de mercapto-hydroquinone III en solution dans du méthanol. On ajoute la quantité équimoléculaire de bromure de propyle normal et on chauffe le mélange à l'ébullition et à reflux pendant 1 heure environ (de préférence dans une atmosphère d'hydrogène), jusqu'à ce qu'une prise ne donne plus de précipité jaune avec l'acétate de plomb (absence de mercaptan, formation de Br<sub>2</sub>Pb blanc). On refroidit, acidifie, puis on oxyde le thioéther formé par le chlorure de fer(III) 2 n. (4 cm<sup>3</sup>). Il se forme un abondant précipité de propylmercapto-benzoquinone brun-rougeâtre qui, après essorage, doit être soigneusement lavé à

1) On peut aussi utiliser de la soude caustique solide.

l'eau. On sépare une petite quantité de sous-produit jaune peu soluble par dissolution dans 10 parties d'alcool et filtration à chaud. La quinone cristallise dans les eaux-mères en aiguilles brun-orangé fondant à 86—88°. Rendement 580 mgr. Très soluble dans les solvants hydroxylés et le benzène. Soluble dans l'éther de pétrole et le chloroforme.

3,745 mgr. subst. ont donné 8,145 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,900 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	59,32	H	5,53%
	Trouvé „	59,61	„	5,65%

Le sous-produit est recristallisé dans environ 50 parties d'acide acétique glacial. Par refroidissement lent, on obtient de magnifiques prismes jaune-or fondant vers 213° avec décomposition. Peu soluble dans les solvants usuels, sauf le chloroforme.

Les composés suivants ont été synthétisés exactement comme la *n*-propylmercaptoquinone en employant dans chaque cas le bromure aliphatique approprié. Voici les principales propriétés de ces corps:

*n*-Butylmercapto-benzoquinone VIII.

Aiguilles jaune-brun fondant à 82° après recristallisation dans de l'alcool ordinaire. Très soluble dans les solvants usuels. La substance sublime facilement, comme d'ailleurs tous ses congénères, et possède aussi comme ces derniers une odeur de «sulfure» caractéristique. Comme dans la préparation de VII, il y a un sous-produit jaune peu soluble cristallisant en écailles (acide acétique glacial) et fondant avec décomposition vers 203°.

4,390 mgr. subst. ont donné 9,885 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,474 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	61,20	H	6,16%
	Trouvé „	61,48	„	6,31%

*Isobutylmercapto-benzoquinone IX.*

Longues aiguilles ou prismes brun-jaune, obtenus par recristallisation dans 8 parties d'alcool. P. de f. 92—93°. Très soluble dans les solvants hydroxylés, peu soluble dans les hydrocarbures.

3,590 mgr. subst. ont donné 8,055 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,010 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	61,20	H	6,16%
	Trouvé „	61,39	„	6,27%

Un sous-produit jaune, très peu soluble, a été obtenu. Décomposition au delà de 250—260°.

*Benzylmercapto-benzoquinone X.*

Belles aiguilles rouge-orangé, fondant à 119° après recristallisations répétées dans 8 à 10 parties d'alcool. Comme toutes les quinones de la même série, la substance libre de l'iode dans une solution acidifiée d'iode de potassium.

3,627 mgr. subst. ont donné 9,045 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,470 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	67,80	H	4,38%
	Trouvé „	68,07	„	4,54%

*Mercapto-toluyhydroquinone XIV.*

A une solution refroidie de 7,44 gr. (0,03 mol) de thiosulfate de sodium dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau, ajouter goutte à goutte une dissolution de 2,44 gr (0,02 mol) de toluquinone dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. Chaque goutte provoque d'abord une coloration rouge fugace, puis il y a décoloration complète. Il se forme un dioxy-tolyl-thiosulfate du type II extrêmement soluble et difficile à séparer à l'état pur. Aussi est-il préférable de le transformer directement en mercaptan correspondant XIV. Dans ce but, on ajoute 40 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 20 cm<sup>3</sup> d'eau pour redissoudre le précipité de CINa. Additionner à ce mélange par petites portions 10 gr. de poudre de zinc. Il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré. Maintenir la température vers 40—50°. Lorsque la ré-

duction est terminée, on refroidit et on extrait à l'éther. Après évaporation dans le vide sur KOH, on obtient 3,10 gr. de mercaptan (rendement quantitatif) fondant vers 128°. On peut recristalliser dans du benzène. Petits cristaux incolores fondant vers 136°. Le produit donne toutes les réactions caractéristiques des thiophénols.

3,645 mgr. subst. ont donné 7,235 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,725 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	53,85	H	5,17%
	Trouvé ..	54,18	..	5,29%

«Disulfure de toluquinone» XVII.

Dissoudre 312 mgr. (2 millimols) de mercapto-toluhydroquinone dans 10 parties d'alcool et ajouter 3,5 cm<sup>3</sup> de chlorure de fer(III) 2 n. On recueille le précipité jaune et recristallise la diquinone dans de l'alcool ordinaire. P. de f. 144° (déc.). La substance met l'iode en liberté dans une solution acidifiée d'iodure de potassium.

4,125 mgr. subst. ont donné 8,330 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,255 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Calculé C	54,89	H	3,29%
	Trouvé ..	55,07	..	3,40%

4-Méthylmercapto-toluquinone XV.

Cette substance se prépare exactement dans les mêmes conditions que la méthylmercapto-benzoquinone. La méthylation de la mercapto-toluhydroquinone (1,56 gr. = 0,01 mol) peut s'effectuer soit par le sulfate de méthyle, soit par l'iodure de méthyle, comme nous l'avons décrit plus haut. Après acidification, on oxyde le thioéther formé par le chlorure de fer(III) 2 n. (10 cm<sup>3</sup>). Les cristaux obtenus sont lavés à fond à l'eau et recristallisés dans 6 parties d'alcool méthylique. Magnifiques aiguilles rouges fondant à 113°. Rendement 65—70%.

3,435 mgr. subst. ont donné 7,220 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,540 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	57,12	H	4,80%
	Trouvé ..	57,40	..	4,91%

4-Benzylmercapto-toluquinone XVI.

Opérer comme pour les corps analogues de la série benzoquinonique. Durée de la benzylation: environ 2 heures. Après oxydation, il arrive que la quinone se sépare sous forme d'une huile rouge insoluble. On décante alors, et on reprend par de l'alcool à chaud. Par refroidissement on obtient de beaux cristaux rouges. Après recristallisations répétées dans 35 parties d'alcool, on a de belles tablettes rouge-orange fondant à 136°. Le composé paraît être identique à celui que *Posner* avait obtenu en petites quantités dans la réaction entre le benzylmercaptan et la toluquinone.

4,310 mgr. subst. ont donné 10,900 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,990 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	68,83	H	4,95%
	Trouvé ..	68,97	..	5,17%

1,4-Dioxy-diphényl-thiosulfate de potassium et quinone correspondante XXII.

Verser goutte à goutte une solution tiède de 0,92 gr. (5 millimols) de phényl-benzoquinone<sup>1)</sup> dans 8,5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial dans une solution refroidie dans la glace de 1,86 gr. (7,5 millimols) de thiosulfate de sodium dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau. On obtient une solution à peine colorée de dioxy-diphényl-thiosulfate que l'on peut précipiter en partie par le chlorure de potassium en excès. Le rendement est quantitatif.

Pour toutes les transformations ultérieures, on se sert avec avantage de la solution brute. La quinone XXII, par exemple, s'obtient par addition de 3,5 cm<sup>3</sup> d'acide chromique à 10% en solution aqueuse. Belles aiguilles jaune-or, très peu solubles dans l'alcool,

<sup>1)</sup> *Kvalnes*, Am. Soc. **56**, 2478 (1934).

assez solubles dans l'eau à chaud. On purifie par recristallisation dans l'eau. P. de f. vers 220° (déc.).

4,350 mgr. subst. ont donné 6,910 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,890 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> K	Calculé C	43,10	H	2,11%
	Trouvé „	43,37	„	2,29%

*1,4-Dioxy-diphényl-mercaptan XIX.*

La solution brute de dioxy-diphényl-thiosulfate est additionnée de 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et par petites portions, de 2 gr. de poudre de zinc. A la fin de la réaction, le mercaptan se sépare. Après extraction à l'éther, nous l'avons obtenu quantitativement sous forme d'une huile visqueuse auto-oxydable, donnant toutes les réactions caractéristiques des mercaptans (sel de plomb jaune, etc.). On peut se servir du produit brut pour les réactions suivantes:

«Disulfure de phényl-benzoquinone» XXI.

Dissoudre le mercaptan précédent dans 10 parties d'alcool et ajouter un excès de chlorure de fer(III) 2 n. Le précipité jaune est recristallisé dans 70—80 parties d'acide acétique glacial. Petites tablettes jaunes fondant vers 230° avec décomposition.

3,910 mgr. subst. ont donné 9,630 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,210 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Calculé C	66,96	H	3,28%
	Trouvé „	67,18	„	3,46%

*4-Méthylmercapto-phénylbenzoquinone XX.*

On suit la procédure décrite pour la méthylmercapto-benzoquinone sous chiffre (a). Parfois, après oxydation, la quinone ne se sépare qu'en petites quantités du liquide de réaction. On dilue alors à l'eau et on l'extrait à l'éther. Après recristallisation dans de l'alcool, le produit forme de belles tablettes rouges fondant à 124—125°.

2,875 mgr. subst. ont donné 7,160 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,920 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	Calculé C	67,80	H	4,38%
	Trouvé „	67,97	„	4,52%

*Méthylmercapto-2,6-dichloro-benzoquinone XXIII.*

La 2,6-dichloro-benzoquinone<sup>1)</sup> est transformée quantitativement en 1,4-dioxy-2,6-dichloro-phényl-thiosulfate de sodium, puis en dioxy-dichloro-thiophénol selon le D.R.P. 175 070<sup>2)</sup>.

Le thiophénol est ensuite méthylé d'après les indications données plus haut pour la méthylmercapto-benzoquinone sous chiffre (b). Après oxydation du thioéther formé, on obtient la méthylmercapto-2,6-dichloro-benzoquinone sous forme d'aiguilles rouges. Recristalliser dans 8 à 9 parties de méthanol et filtrer à chaud un sous-produit rouge peu soluble. La quinone fond à 64°. Très soluble dans tous les solvants usuels.

3,815 mgr. subst. ont donné 5,315 mgr. CO<sub>2</sub> et 0,680 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S	Calculé C	37,69	H	1,81%
	Trouvé „	38,02	„	1,99%

Le sous-produit cristallise en tablettes fondant vers 185°.

Laboratoire VIFOR S.A., Genève.

<sup>1)</sup> *Kehrmann*, J. pr. [2] **40**, 481 (1889).

<sup>2)</sup> D.R.P. 175 070 (1905); *Frdl.* **8**, 140.