

149. Echange d'oxygène entre des *p*-benzoquinones substituées et l'eau

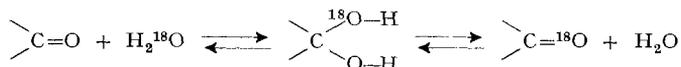
par H. Dahn et J.-D. Aubort¹⁾

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne

(20 VI 68)

Summary. The velocity of oxygen exchange between several substituted *p*-benzoquinones and H_2^{18}O has been measured at 25°C in neutral tetrahydrofuran containing 2 to 5% water. Halogen substituents accelerate the exchange (Cl > Br), methyl groups slow it down. The reaction was found to be second or third order in $[\text{H}_2\text{O}]$.

Les aldéhydes et les cétones échangent l'atome d'oxygène de leur groupe carbonyle avec celui de l'eau par un mécanisme d'addition-élimination (hydratation) [1] [2].



L'échange est ralenti si l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle est défavorisée; ainsi DAHN & MENASSÉ [3] ont observé qu'une cétone insaturée (la Δ^4 -cholesténone-3) échange son oxygène environ 1000 fois plus lentement que la cétone saturée correspondante (la cholestanone-3).

On peut donc prévoir que les quinones échangent également leur oxygène par un mécanisme d'addition-élimination, mais plus lentement que des cétones saturées.

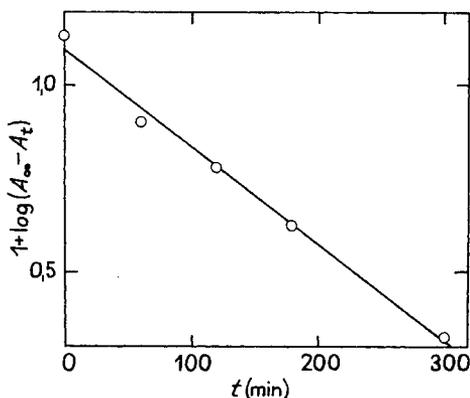
L'échange de l'oxygène de la *p*-benzoquinone non substituée a été constaté de façon semi-quantitative par plusieurs auteurs; FESENKO & GRAGEROV [4] ont observé, après 240 heures à température ambiante, un échange de 100% en milieu neutre, et de 70% en milieu H_2SO_4 1N. ADLER & coll. [5] mesurent un échange de 8% en 1 minute à 65°. Selon OAE & coll. [6], la *p*-benzoquinone, après 24 heures en milieu HCl 10N, échange 29,2% de son oxygène à 110° et 77,8% à 180°. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de BYRN & CALVIN [7] qui, pour la cyclohexanone (cétone saturée), observent en milieu acide un échange de 100% en moins de 5 minutes à température ambiante. ROTLEVI & SAMUEL [2] ont encore constaté que la substitution de la *p*-benzoquinone par des groupes méthyle diminue la vitesse d'échange; ADLER & coll. [5] l'avaient déjà mis en évidence pour l'*o*-benzoquinone.

Pour compléter ces renseignements encore très partiels, l'étude quantitative de diverses *p*-benzoquinones halogénées et méthylées a été entreprise. On a mesuré, en milieu neutre, l'échange des *p*-benzoquinones d'enrichissement naturel avec un excès de H_2^{18}O , à 25,0°. Le solvant tétrahydrofuranne (THF) a été choisi pour son pouvoir de dissolution, sa volatilité, et sa miscibilité avec l'eau. La très faible solubilité des *p*-benzoquinones tétrahalogénées dans les solvants aqueux n'a pas permis l'utilisation de concentrations en H_2^{18}O supérieures à 2,78M; il était ainsi impossible de tamponner

¹⁾ Extrait de la thèse de J.-D. AUBORT, Lausanne 1968.

le milieu, et l'étude de la catalyse n'a pas été entreprise. Deux groupes d'essais ont été effectués:

a) *Mesures cinétiques détaillées*: les *p*-benzoquinones substituées les plus stables ont été étudiées en détail. On a varié la concentration de H_2^{18}O , de manière à estimer la cinétique de l'échange. Chaque constante de vitesse d'échange (k_1) a été déterminée au moyen de 8–10 mesures isotopiques (pour 4–5 durées d'échange). L'excès de H_2^{18}O utilisé a permis une approximation de pseudo-premier ordre, ainsi que le montre la figure pour l'échange du chloranil. Résultats v. tableau 1.



Echange du chloranil dans le THF 2,78M en H_2^{18}O à $25,0^\circ$

(A_∞ = enrichissement en ^{18}O au temps ∞ ; A_t = enrichissement en ^{18}O au temps t)

Tableau 1. Vitesses d'échange avec H_2^{18}O des *p*-benzoquinones substituées
Solvant: THF; Température: $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$; [quinone] = 0,10 M

Substituants en	$[\text{H}_2^{18}\text{O}]$ (moles \cdot l $^{-1}$)	$k_1 \cdot 10^3$ (min $^{-1}$)	$10^3 \cdot k_1 [\text{H}_2^{18}\text{O}]^{-1}$ (l \cdot moles $^{-1} \cdot$ \cdot min $^{-1}$)	$10^3 \cdot k_1 [\text{H}_2^{18}\text{O}]^{-2}$ (l $^2 \cdot$ moles $^{-2} \cdot$ \cdot min $^{-1}$)	$10^3 \cdot k_1 [\text{H}_2^{18}\text{O}]^{-3}$ (l $^3 \cdot$ moles $^{-3} \cdot$ \cdot min $^{-1}$)
Cl Cl Cl Cl	2,78	5,95	2,14	0,77	0,28
	2,00	2,41	1,21	0,60	0,30
	1,11 ^{a)}	0,65	0,59	0,53	0,48
	2,78 ^{b)}	5,25	1,89	0,68	0,24
Br Br Br Br	2,78	1,10	0,40	0,14	0,05
	2,00	0,67	0,34	0,17	0,08
	1,11 ^{a)}	0,19	0,17	0,15	0,14
	2,78 ^{b)}	1,19	0,43	0,15	0,06
Mc Me Me Me	1,85	< 0,001			
Cl H H Cl	2,78	0,43	0,15	0,06	0,02
	1,11 ^{a)}	0,07	0,06	0,06	0,05

^{a)} Valeurs du tableau 2.

^{b)} En milieu 0,01M en acide *p*-toluènesulfonique.

b) *Mesures comparatives d'échange*: pour les *p*-benzoquinones de moindre stabilité, des mesures approximatives de l'échange ont été effectuées, avec une seule concen-

tration en $H_2^{18}O$. Les constantes de vitesse d'échange (de pseudo-premier ordre) ont été estimées sur la base de 4 mesures isotopiques (pour 2 durées d'échange). Résultats v. tableau 2.

Tableau 2. Mesures comparatives de l'échange avec $H_2^{18}O$ des *p*-benzoquinones substituées
Solvant: THF; Température: $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$; [quinone] = 0,10M, [$H_2^{18}O$] = 1,11M

Substituants en				$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	$k_{rel.}^a)$	Substituants en				$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	$k_{rel.}^a)$
2	3	5	6			2	3	5	6		
Cl	Cl	Cl	Cl	0,65	22	H	H	H	H	0,03	1
Br	Br	Br	Br	0,19	6	Me	H	H	Me	<0,01	<0,3
Cl	H	H	Cl	0,07	2	Me	H	Me	H	<0,01	<0,3
Cl	H	Cl	H	0,06	2	Me	Me	Me	Me	<0,01	<0,3

a) Par rapport à la *p*-benzoquinone non substituée.

On constate que la substitution par les halogènes accélère l'échange; la tétra-substitution est plus efficace que la disubstitution. Le substituant chlore est 4–5 fois plus activant que le substituant brome. Les groupes méthyle, au contraire, freinent l'échange; dans nos expériences, avec deux groupes méthyle déjà, aucun échange n'a été observé. Ces résultats confirment les observations d'ADLER & coll. [5] et de ROTLEVI & SAMUEL [2]. L'influence des substituants sur la réactivité des benzoquinones dans la réaction d'échange suit donc l'ordre: $Cl > Br > H > Me$.

Cet ordre doit être attribué à l'influence déterminante de l'effet inductif des substituants, et non à leur effet mésomère. Un effet $-I$, qui contribue à diminuer la densité électronique sur le C du groupe carbonyle, doit favoriser l'attaque nucléophile par $H_2^{18}O$. Quant à l'effet stérique, il ne peut pas être déterminant; l'attaque du nucléophile $H_2^{18}O$ s'effectue de façon telle qu'elle ne doit pas être perturbée par l'encombrement des substituants.

Des conclusions analogues ont été apportées pour l'échange isotopique avec $H_2^{18}O$ d'autres composés carbonylés. MENON [8] observe un ordre de réactivité semblable pour l'échange d'oxygène des benzophénones *p*-substituées, en milieu alcalin: $NO_2 \gg Br > Cl > H > Me > MeO$.

L'effet activant des substituants attracteurs d'électrons, et celui désactivant des donneurs sont en accord avec le mécanisme proposé d'attaque nucléophile de l'anion HO^\ominus sur le groupe carbonyle. Pour l'échange des benzaldéhydes substitués, ALEKSANKIN & GRAGEROV [9] et, plus récemment, CALHOUN & coll. [10] ont également montré l'effet activant des substituants attracteurs d'électrons par rapport à ceux donneurs d'électrons.

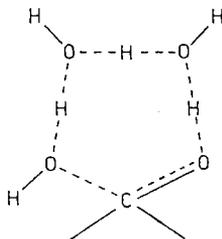
Dans nos conditions d'échange l'influence catalytique de l'acidité doit être très faible: la vitesse d'échange du chloranil et du bromanil en milieu 0,01M en acide *p*-toluènesulfonique est sensiblement la même qu'en milieu neutre (tableau 1).

En variant la concentration de $H_2^{18}O$, nous avons tenté d'établir son ordre cinétique. On constate (tableau 1) que les constantes de vitesse d'échange de deuxième ordre $k_2 = k_1/[H_2^{18}O]$ varient systématiquement. Les constantes de troisième ordre $k_3 = k_2/[H_2^{18}O]^2$ montrent la variation la plus faible, alors que les constantes de quatrième ordre $k_4 = k_3/[H_2^{18}O]^3$ varient davantage.

Selon la formulation stœchiométrique élémentaire, l'échange devrait être de premier ordre en $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Si cette hypothèse est correcte, pour expliquer l'ordre observé ($v \sim [\text{H}_2\text{O}]^{2-3}$), il faudrait admettre que le coefficient d'activité $f_{\text{H}_2\text{O}}$ crût considérablement lorsque $[\text{H}_2\text{O}]$ augmente: entre $[\text{H}_2\text{O}] = 1,11\text{M}$ et $2,78\text{M}$ (fraction molaire de H_2O de 0,08 à 0,20), $f_{\text{H}_2\text{O}}$ devrait augmenter par un facteur 3 à 4 pour satisfaire la relation $v \sim a_{\text{H}_2\text{O}}$.

L'activité de l'eau dans le tétrahydrofurane n'est pas connue, mais on connaît celle de l'eau dans le dioxanne: pour une fraction molaire de H_2O qui varie de 0,09 à 0,18 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ diminue de 0,75 à 0,58 [11]. En admettant que le comportement de l'eau dans le tétrahydrofurane soit analogue, on constate que l'ordre cinétique de l'eau dans l'échange d'oxygène des *p*-benzoquinones substituées reste compris entre 2 et 3, en se rapprochant plutôt du troisième ordre.

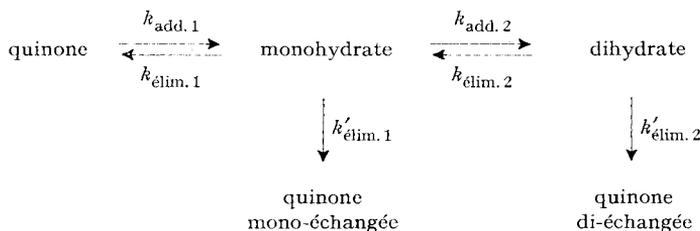
EIGEN [12] a proposé, pour formuler l'hydratation des composés carbonylés, sur la base de résultats concernant les catalyses acides et basiques, un schéma d'addition de l'eau où interviennent trois molécules d'eau, dans un mécanisme cyclique concerté. Cette hypothèse a été reprise très récemment par POCKER & MEANY [13] pour l'hydratation de l'acétaldéhyde. On peut proposer, de façon analogue, l'intervention de trois molécules d'eau pour la formation du monohydrate dans l'échange des *p*-benzoquinones.



Etat de transition

Nos observations cinétiques ($v \sim a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ ou $a_{\text{H}_2\text{O}}^3$) pourraient constituer une première preuve expérimentale directe de la proposition de EIGEN.

Une autre explication apparemment plausible, pour l'ordre de H_2^{18}O supérieur à 1, serait l'hypothèse d'un échange strictement consécutif des deux groupes carbonyle de la molécule de quinone; le monohydrate se transformerait en dihydrate avant l'élimination.



Cette hypothèse est inadmissible; elle exige que la deuxième étape d'hydratation soit plus lente que la première (pour $v \sim a_{\text{H}_2\text{O}}^2$): $k_{\text{add.1}} > k_{\text{add.2}}$. D'autre part, la deuxième étape d'addition devrait être plus rapide que l'élimination de H_2O au niveau du monohydrate, conduisant au mono-

échange: $k_{\text{add.2}} > k_{\text{elim.1}}^2$). L'ensemble de ces deux conditions aboutit à une troisième relation: $k_{\text{add.1}} > k_{\text{elim.1}}$. Cette dernière condition n'est pas satisfaite: elle implique que l'équilibre d'hydratation devrait être en faveur de l'hydrate de la quinone (hydrate relativement stable), ce qui n'a jamais été observé.

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

Partie expérimentale. – 1. *Essais d'échange avec H_2^{18}O* : Une solution 0,1M de quinone (volume correspondant à 100–150 mg de quinone, quantité nécessaire pour 2 analyses isotopiques de ^{18}O) dans le tétrahydrofurane absolu est maintenue à $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$, pendant plus de 12 h. Au temps $t = 0$, la quantité calculée de H_2^{18}O (enrichissement 2,02 at.-% ^{18}O en excès) est ajoutée sous agitation. Après une période d'échange déterminée, on isole la quinone par évaporation du solvant sous vide, à une température inférieure à 10° . Après l'avoir séchée plusieurs jours sur P_2O_5 , on y dose ^{18}O .

Le chloranil et le bromanil, insolubles dans l'eau, sont isolés par précipitation avec 5 volumes d'eau, filtration et lavage à l'eau (des contrôles ont montré que ces opérations ne changent pas le contenu isotopique).

La *p*-benzoquinone, isolée par évaporation du solvant à une température inférieure à 10° , est redissoute dans 0,5 ml de benzène absolu et traitée par 0,5 ml (env. 4 mmoles) de diméthyl-2,3-butadiène-1,3 (90%) par mmole de *p*-benzoquinone; après 16 h à 20° , la solution est évaporée à sec sous vide. Le produit d'addition diénique [14], formé avec un rendement de 96% et identifié par son F. et son spectre de RMN., est séché plusieurs jours sur CaCl_2 , et soumis au dosage de ^{18}O .

2. *Les dosages de ^{18}O* ont été effectués (à double) selon la méthode de DAHN, MOLL & MENASSÉ [15]. Les dosages finals par spectrométrie de masse ont été réalisés par le Prof. M. THÜRKAUF, à l'Institut de Chimie physique de l'Université de Bâle, et par le PD. Dr P. BAERTSCHI, à l'Institut Fédéral pour l'Etude des Réacteurs, Würenlingen.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. P. BELL dans V. GOLD, «Advances in Physical Organic Chemistry», vol. 4, p. 1, Academic Press 1966.
- [2] D. SAMUEL & B. L. SILVER dans V. GOLD, «Advances in Physical Organic Chemistry», vol. 3, p. 123, Academic Press 1965.
- [3] H. DAHN, «Proceedings of the Conference on Methods of Preparing and Storing Marked Molecules» (Euratom), p. 651 (1964).
- [4] V. V. FESENKO & I. P. GRAGEROV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 107, 695 (1955).
- [5] E. ADLER, I. FALKEHAG & B. SMITH, Acta chem. scand. 16, 529 (1962).
- [6] S. OAE, R. KIRITANI & W. TAGAKI, Bull. chem. Soc. Japan 39, 1961 (1966).
- [7] M. BYRN & M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. 88, 1916 (1966).
- [8] B. C. MENON, Thèse Ph. D. University of Arkansas 1964, citée dans [2].
- [9] M. M. ALEKSANKIN & I. P. GRAGEROV, Ž. obšč. Chim. 37, 3167 (1961).
- [10] A. CALHOUN, M. BUFALINI, B. SPARKS & A. FRY, travaux cités dans [2].
- [11] R. P. BELL & J. H. WOLFENDEN, J. chem. Soc. 1935, 822.
- [12] M. EIGEN, Discuss. Faraday Soc. 39, 7 (1965).
- [13] Y. POCKER & J. E. MEANY, J. phys. Chem. 71, 3113 (1967).
- [14] M. LORA-TAMAYO & J. L. LEON, J. chem. Soc. 1948, 1500.
- [15] H. DAHN, H. MOLL & R. MENASSÉ, Helv. 42, 1225 (1959).

2) On peut admettre que les effets isotopiques cinétiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sont négligeables: $k'_{\text{elim.}} = k_{\text{elim.}}$.