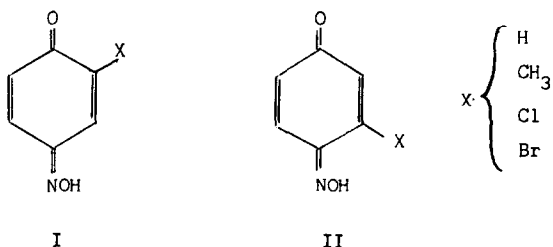


ETUDE COMPARATIVE DU pK DES  
 P. BENZOQUINONES MONOOXIMES ET DIOXIMES MONO-O-METHYLEES  
 par M.-J. DESCHAMPS-DUTRIEUX et M. CHAILLET

Laboratoire de Chimie Structurale du C. S. U. de PAU  
 associé au C. N. R. S.

Avenue Philippon - (64) PAU - FRANCE  
 (Received in France 26 October 1967)

Dans une récente étude effectuée au laboratoire <sup>(1)</sup>, la vitesse de seconde oximation de la p.benzoquinone monooxime et de ses dérivés monosubstitués (I et II), a été examinée.



Les résultats obtenus montrent nettement que, dans tous les cas, la présence d'un substituant sur un noyau quinonique diminue, dans la réaction d'oximation, la réactivité du groupement carbonyle de la p.benzoquinone monooxime.

Si les trois substituants étudiés (Cl, Br et Me) ont des effets très voisins, par contre les positions 2 et 3 (en ortho et méta du groupement carbonyle) sont différenciées : les p.benzoquinones monooximes substituées en 3 sont nettement plus réactives que celles substituées en 2. Une telle désactivation ne peut être totalement expliquée par l'unique intervention de la gêne stérique due à la présence d'un substituant en ortho du groupement carbonyle. Il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence de ces mêmes substituants (Cl, Br et Me) sur la réaction de dissociation des p.benzoquinones monooximes en solution aqueuse.

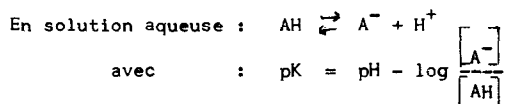
HAVINGA <sup>(2)</sup> a précédemment déterminé le pK de la p.benzoquinone monooxime ( $6,21 \pm 0,03$ ) et de la chloro-3 p.benzoquinone monooxime-4 ( $5,68 \pm 0,03$ ).

Plus récemment, PACKER, VAUGHAN et Collaborateurs <sup>(3)</sup>, dans le cadre d'une étude des constantes de dissociation des phénols, ont trouvé, pour le nitrosophénol (forme tautomère de la p.benzoquinone monooxime n'existant qu'à l'état de trace), un pK de 6,35. Cependant, à notre connaissance, aucun travail d'ensemble n'avait jamais été entrepris.

# I - DETERMINATION DES pK DES MONOOXIMES DE LA P.BENZOQUINONE

## A. Principe général de la méthode utilisée

Les p.benzoquinones monooximes peuvent être considérées comme des acides faibles que nous conviendrons de noter AH.

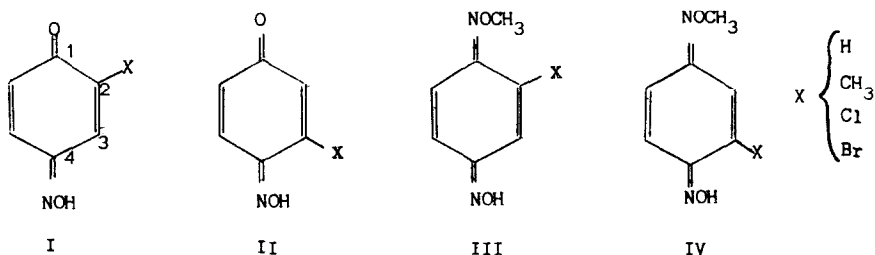


Pour les déterminations de pK, nous avons toujours opéré à force ionique pratiquement constante et il nous a semblé légitime dans ces conditions (le but de ce travail étant d'obtenir une échelle relative des pK qui permette de comparer les effets des divers substituants) de confondre activité et concentration.

Le pH des solutions tamponnées a été déterminé au moyen d'un pH mètre Radiometer 4, tandis que le rapport  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$  a été calculé à partir des spectres d'absorption dans l'U.V.

## B. Valeurs des pK

Les pK des quatorze composés (I, II, III et IV) ont été déterminés :



Pour tous les composés les familles de spectres obtenus à différents pH présentait un point isosbestique dans la région de 350 m $\mu$ , dont l'existence prouve :

- que l'équilibre envisagé est bien unique,
- qu'il n'y a pas eu dégradation des solutions et qu'en particulier  $[\text{A}^-] + [\text{AH}] = C = \text{constante}$ .

Pour chaque composé plusieurs mesures ont été faites.

1°) p.benzoquinone monooximes ( I et II )

Substituant en 2	Valeur du pK	Substituant en 3	Valeur du pK
H	6,35 ± 0,05	H	6,35 ± 0,05
CH <sub>3</sub>	6,90 ± 0,05	CH <sub>3</sub>	6,95 ± 0,05
Cl	5,60 ± 0,05	Cl	5,70 ± 0,05
Br	5,55 ± 0,05	Br	5,70 ± 0,05

2°) p.benzoquinones dioximes mono-O-méthylées ( III et IV )

Substituant en 2	Valeur du pK	Substituant en 3	Valeur du pK
H	9,20 ± 0,05	H	9,20 ± 0,05
CH <sub>3</sub>	9,60 ± 0,05	CH <sub>3</sub>	9,50 ± 0,05
Cl	8,70 ± 0,05	Cl	8,60 ± 0,05
Br	8,70 ± 0,05	Br	8,60 ± 0,05

II - ANALYSE DES RESULTATSA) p.benzoquinones monooximes ( I et II )

L'influence d'une monosubstitution sur le pK de la p.benzoquinone monooxime est très nette. Suivant la nature du substituant, elle diminue (CH<sub>3</sub>) ou augmente (Cl, Br) l'acidité de l'oxime. A la précision de nos résultats, il ne semble pas que la position du substituant ait une influence importante sur la réaction de dissociation en solution aqueuse. De même, il n'est guère possible de différencier les effets du chlore de ceux du brome.

B) p.benzoquinones dioximes mono-O-méthylées ( III et IV )

Tous les résultats énoncés pour les p.benzoquinones monooximes restent valables pour les dioximes mono-O-méthylées. Les sens de variation du pK sont conservés : alors que le chlore et le brome ont toujours, sur le pK, des effets voisins, le groupement méthyle augmente le pK, le chlore et le brome l'abaissent tout comme pour les phénols substitués. Par contre, alors que la position du substituant joue un rôle dans la série des phénols, elle ne semble avoir qu'une influence très minime dans le cas des oximes de quinones. Notons au passage que

III - CONCLUSION

L'acidité des mono et dioximes dérivées de p.benzoquinones substituées est donc sensible à la nature du substituant porté par le noyau quinonique : le groupement méthyle augmente le pK, le chlore et le brome l'abaissent tout comme pour les phénols substitués. Par contre, alors que la position du substituant joue un rôle dans la série des phénols, elle ne semble avoir qu'une influence très minime dans le cas des oximes de quinones. Notons au passage que

l'acidité des dioximes est voisine de celle des phénols alors que les monooximes sont nettement plus acides.

En comparant les résultats obtenus avec ceux tirés de l'étude de la seconde oximation des mêmes monooximes, on peut constater que l'influence de la substitution se traduit différemment selon la réaction examinée, puisque, lors de l'oximation, la position importe bien davantage que la nature du substituant. Ces résultats ne nous semblent pas surprenants car l'étude des pK montre l'influence de la substitution sur le groupe OH de la partie oxime, alors que l'oximation est gouvernée par les modifications apportées au groupement carbonyle restant.

#### BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) A. DARGELOS, C. LEIBOVICI et M. CHAILLET - Bull. Soc. Chim. (1966) . p. 2023
- (2) E. HAVINGA et A. SHORS - Rec. Trav. Chim. (1950) 69, 457
- (3) M. M. FICKLING, A. FISHER, B.R. MANN, J. PACKER et J. VAUGHAN - J. Am. Chem. Soc. (1959) 81 , 4226
- (4) H. H. JAFFE et M. ORCHIN - "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy"  
John Wiley and Sons, Inc. (1964)