

HYDROXYLATION DU BENZALDEHYDE ET DE CETONES AROMATIQUES
 PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE EN MILIEU SUPERACIDE

Jean-Pierre GESSON, Jean-Claude JACQUESY, Marie-Paule JOUANNETAUD et Guy MORELLET

Laboratoire de CHIMIE XII - E.R.A. 556

40, Avenue du Recteur Pineau - 86022 POITIERS (France)

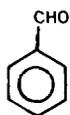
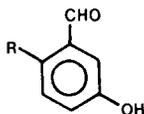
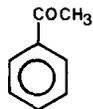
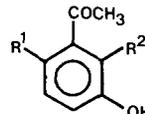
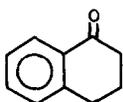
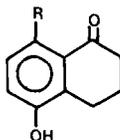
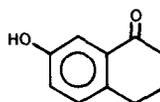
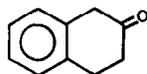
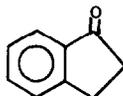
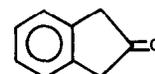
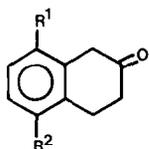
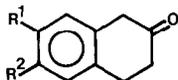
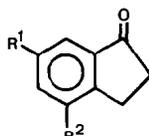
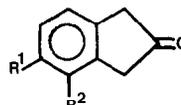
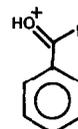
Summary - Benzaldehyde and aromatic ketones are hydroxylated by hydrogen peroxide in SbF_5 -HF without formation of products arising from Baeyer-Villiger oxidation.

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 permet de réaliser l'hydroxylation électrophile de dérivés aromatiques (hydrocarbures, phénols etc...), la réaction étant catalysée par des acides¹ ou effectuée en milieu superacide². Les aldéhydes et les cétones donnent plutôt lieu en milieu acide à une réaction de Baeyer-Villiger conduisant respectivement à des formiates ou à des acides, et à des esters^{1a,3}. La réactivité des substrats organiques étant profondément modifiée dans les superacides^{2,4}, nous avons étudié dans $HF-SbF_5$ l'action du peroxyde d'hydrogène sur le benzaldéhyde 1 et diverses cétones aromatiques 3, 5, 8, 9 et 10.

Les réactions ont été effectuées suivant un mode opératoire déjà décrit^{2c} en utilisant deux moles de H_2O_2 par mole de substrat (H_2O_2 utilisé à 70%).

Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Substrat	Rapport molaire SbF_5 -HF	Température °C	Temps de réaction (minutes)	Produits (%)
<u>1</u>	0,09	- 20	30	<u>1</u> (58)+ <u>2a</u> (10)+ <u>2b</u> (8)
<u>3</u>	0,09	- 35	30	<u>3</u> (34)+ <u>4a</u> (31)+ <u>4b</u> (18)+ <u>4c</u> (4)
<u>5</u>	0,04	- 40	30	<u>5</u> (27)+ <u>6a</u> (34)+ <u>6b</u> (5)+ <u>7</u> (30)
<u>8</u>	0,04	- 50	2	<u>11a</u> (11)+ <u>11b</u> (25)+ <u>12a</u> (22)+ <u>12b</u> (5)
<u>9</u>	0,04	- 15	30	<u>9</u> (3)+ <u>13a</u> (46)+ <u>13b</u> (43)
<u>10</u>	0,04	- 60	1	<u>14a</u> (27,5)+ <u>14b</u> (14,5)

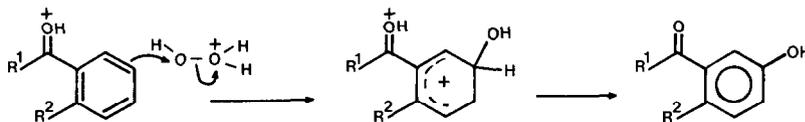
12a R = H2b R = OH34a R¹ = R² = H4b R¹ = OH, R² = H4c R¹ = H, R² = OH56a R = H6b R = OH789101112131415a R = H15b R = CH₃a R¹ = OH, R² = Hb R¹ = H, R² = OH

Les produits formés sont connus, à l'exception de la cétone 14b⁵ et leur structure résulte de leurs propriétés physiques et spectroscopiques et de leur identification à des échantillons authentiques.

On observe donc la formation de phénols, sans trace de produits résultant d'une réaction de Baeyer-Villiger.

Les cétones 8 et 10 sont plus réactives que les composés 1, 3, 5 et 9 dans lesquels le carbonyle est conjugué avec le cycle aromatique. Dans ces composés l'hydroxylation intervient surtout en méta de la fonction pour donner les phénols 2a, 4a, 6a, 7, 13a et 13b. Ces produits replacés dans le milieu réactionnel en présence de H₂O₂ restent inchangés, ce qui implique que la formation des phénols 2b, 4b, 4c et 6b résulte d'une hydroxylation initiale en ortho sur le substrat de départ.

Dans les conditions utilisées le groupe carbonyle est essentiellement sous forme protonée⁶. Il doit en être de même du peroxyde d'hydrogène qui conduit à l'ion hydroperoxonium H_3O_2^+ ², dont certains sels ont été isolés⁷. Cet ion doit être responsable des hydroxylations observées, la réaction sur le substrat protoné s'accompagnant de l'élimination d'une molécule d'eau et de la formation d'un ion hydroxyarénium.



Les produits majoritaires obtenus ont les structures attendues pour des composés résultant d'une réaction de substitution électrophile sur le cycle aromatique.

- Le benzaldéhyde est le moins réactif des substrats étudiés, le cycle aromatique étant fortement désactivé dans sa forme protonée 15a. Le passage à l'acétophénone 3 permet une meilleure stabilisation de l'ion correspondant 15b par le méthyle, avec une moindre participation du cycle⁸ et le substrat est plus réactif.

- Dans les cétones 5 et 9 l'effet conjugué des substituants ($-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) oriente l'électrophile sur les mêmes positions.

- L'éloignement de la charge positive du système aromatique dans les formes protonées des cétones 8 et 10 se traduit par une forte réactivité de ces substrats. Il faut remarquer la sélectivité élevée observée lors de la réaction de la β tétralone 8, le groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ restant plus directif que $-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})-$.

Il revient à rendre compte de la formation des composés dihydroxylés 2b, 4b, 4c et 6b. Ils résultent d'une hydroxylation initiale en ortho du groupe fonctionnel suivie d'une réaction en para de l'hydroxyle. La deuxième hydroxylation n'est pas surprenante, le produit initialement formé étant plus réactif que le substrat de départ. L'absence de produits résultant d'une attaque directe en para est à rapprocher de résultats obtenus lors de la nitration de benzènes substitués par des groupements attracteurs d'électrons et pour lesquels aucune interprétation satisfaisante n'avait été avancée⁹. Des calculs CNDO¹⁰ ont toutefois montré que dans le benzaldéhyde protoné, la déficience électronique est plus accusée en para qu'en ortho de la fonction.

Il existe peu de réactions d'hydroxylation directe de dérivés carbonylés aromatiques¹¹ et la réaction décrite permet donc d'accéder à des phénols, sans trace des produits obtenus dans les acides classiques.

Nous remercions pour leur aide financière le C.N.R.S. et la Société P.C.U.K.

Références

- 1a - J.P. Schirmann et S.Y. Delavarenne, "Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry", Edition et Documentation Industrielle, Paris (1979).
- b - J. Varagnat, ' *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15, 212 (1976).
- c - J. Vesely et L. Schmerling, *J. Org. Chem.*, 35, 4028 (1970).
- d - M.E. Kurz et G.J. Johnson, *J. Org. Chem.*, 36, 3184 (1971).
- 2a - G.A. Olah et R. Ohnishi, *J. Org. Chem.*, 43, 865 (1978).
- b - G.A. Olah, A.P. Fung et T. Keumi, *J. Org. Chem.*, 46, 4305 (1981).
- c - J.P. Gesson, J.C. Jacquesy et M.P. Jouannetaud, *Nouv. J. Chim.*, 6, 477 (1982).
- 3a - C.H. Hassal, *Organic Reactions*, Vol. 9, p. 73, Ed. J. Wiley and Sons (1957).
- b - A. Wacek et A. Bezar, *Chem. Ber.*, 74, 845 (1941).
- c - Y. Oyata et I. Tabrishi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 32, 108 (1959).
- d - N.A. Vysotskaya, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 143, 847 (1962).
- e - G.A. Olah, N. Yoneda et D.G. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 483 (1977).
- 4a - J.C. Jacquesy, M.P. Jouannetaud et S. Makani, *Nouv. J. Chim.*, 4, 747 (1980).
- b - J.P. Gesson, L. Di Giusto et J.C. Jacquesy, *Tetrahedron*, 34, 1715 (1978).
- 5 - 14b - F. 201-202°C, RMN (CD₃COCD₃) : δ 3,36 (s, 2H); 3,43 (s, 2H); 6,67-6,95 (massif, 2H); 7,05 (t, J = 8 Hz, 1H); 8,20 (s, 1H); I.R (KBr) : 3300, 1735 cm⁻¹; M.S : m/z : 148, 120. Analyse : C₉H₈O₂ (C,H).
- 6 - G.A. Olah et P.V.R. Schleyer, "Carbonium Ions", Volume 4, p. 1734. Wiley Interscience (1973).
- 7 - K.A. Christie, W.W. Wilson et E.C. Curtis, *Inorg. Chem.*, 18, 2578 (1979).
- 8 - Référence 6, p. 1741.
- 9 - P.B.D. de la Mare et J.H. Ridd, *Aromatic Substitution*, p. 82, Butterworths, Londres (1959).
- 10 - R. Jost, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Strasbourg (1974).
- 11a - Y.H. So, J.Y. Becker et L.L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 262 (1975).
- b - Z. Blum, L. Cedheim, K. Nyberg et L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.*, (B), 29, 715 (1975).

(Received in France 8 May 1983)