

HYDROXYLATION DES NAPHTOLS EN MILIEU SUPERACIDE

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

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

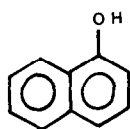
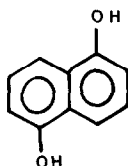
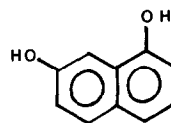
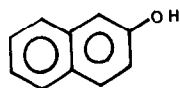
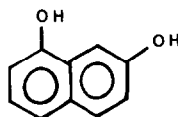
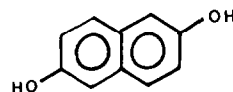
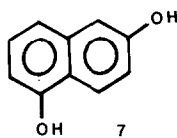
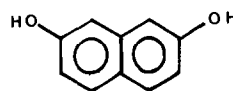
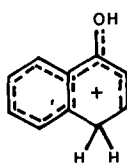
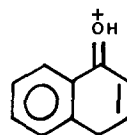
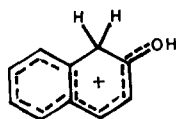
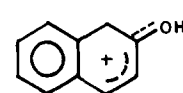
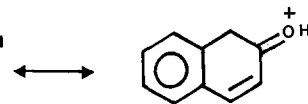
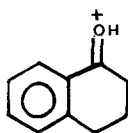
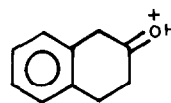
40, Avenue du Recteur Pineau - 86022 POITIERS (France)

Summary - Hydroxylation of α and β naphthols by hydrogen peroxide in SbF_5 -HF occurs selectively on the non-phenolic ring, the electrophile reacting on the C-protonated substrate.

En milieu superacide, les dérivés phénoliques sont en équilibre avec leurs formes protonées : sur le cycle (forme C-protonée) ou sur l'atome d'oxygène (forme O-protonée). Les proportions relatives de ces diverses formes dépendent de nombreux facteurs (acidité, température, structure du substrat etc...), l'espèce neutre étant de toute façon en concentration très faible¹.

Nous avons montré que la réactivité de ces dérivés est modifiée de façon importante par rapport à celle observée dans les milieux usuels, notamment vis-à-vis des électrophiles². Par exemple, les formes C-protonées des dérivés du phénol sont trop désactivées pour donner lieu à réaction de sorte que celle-ci ne peut intervenir que sur la forme neutre, réactive mais en concentration quasi nulle, ou sur la forme O-protonée, si celle-ci n'est pas trop défavorisée à l'équilibre. C'est ainsi que le phénol lui-même est hydroxylé de façon très limitée en présence de peroxyde d'hydrogène alors que dans les mêmes conditions d'autres phénols monocycliques ou les hydrocarbures aromatiques présentent une réactivité élevée^{3,4}.

Les naphthols présentant deux cycles de réactivités différentes, nous avons étudié dans HF-SbF_5 l'action du peroxyde d'hydrogène et la présente communication rapporte les résultats obtenus.

1234567899a1010a10b1112

SUBSTRAT	TEMPERATURE (0°C)	TEMPS DE REACTION (minutes)	PRODUITS (%)
<u>1</u>	- 20	30	<u>2</u> (25,5) + <u>3</u> (17,5) + <u>1</u> (2)
<u>4</u>	- 40	15	<u>5</u> (29) + <u>6</u> (25,5) + <u>7</u> (11) + <u>8</u> (3,5) + <u>4</u> (6)

TABLEAU[§] - § Rapport SbF_5/HF : 0,04 - $\text{SbF}_5/\text{Substrat}$: 10- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Substrat}$: 2
(H_2O_2 utilisé à 70%).

Les produits formés sont connus et ont été identifiés à des échantillons authentiques. Contrairement aux réactions effectuées dans les milieux usuels, l'électrophile $\text{H}_3\text{O}_2^{+ 3,5}$ attaque le cycle non hydroxylé, ce qui implique que les substrats 1 et 4 réagissent sous leurs formes C-protonées stables 9 et 10⁶. L'examen des ions intermédiaires résultant de l'action de l'électrophile sur l'une ou l'autre position du cycle non protoné montre que l'interaction répulsive des charges positives est minimale si la réaction a lieu en position 5 ou 7 sur l'ion 9, et en position 6 ou 8 sur l'ion 10, ce qui correspond aux produits majoritaires de la réaction.

Des considérations analogues permettent d'écartier l'intervention des formes O-protonées des naphthols (formes qui n'ont par ailleurs jamais été observées) car elles ne rendraient compte que de la formation des produits minoritaires 7 et 8.

La faible sélectivité observée lors de l'hydroxylation du naphthol 4 doit plutôt résulter de la forte réactivité de l'ion 10.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus lors de l'hydroxylation des naphthols et des tétralones.

Les α et β tétralones réagissant sous leurs formes protonées 11 et 12⁷ sont surtout hydroxylées en position 5 ou 7 comme l' α naphthol 1. (La RMN met d'ailleurs en évidence au niveau de l'ion 9 une contribution importante de la forme limite 9a⁶). Par contre l'ion 10 issu du β naphthol 4 réagit surtout en position 6 ou 8, ce que laissent prévoir les formes limites 10a et 10b de cet ion.

La neutralisation du cycle phénolique dans les naphthols oriente donc l'électrophile sur des positions normalement peu réactives. Ce phénomène doit être général avec les dérivés aromatiques polycycliques et on peut prévoir que l'emploi des superacides doit permettre d'effectuer sur ces substrats des réactions différentes de celles observées dans les milieux plus classiques.

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

Références

- 1a - G.A. Olah et Y.K. Mo, *J. Org. Chem.*, 38, 353 (1973).
b - J.W. Larsen et M. Eckert-Maksic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 4311 (1974).
c - R.F. Childs et B.D. Parrington, *Can. J. Chem.*, 52, 3303 (1974).
d - S.M. Blackstock, E. Richards et G.J. Wright, *Ibid*, 52, 3313 (1974).
2a - 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).
3 - J.P. Gesson, J.C. Jacquesy et M.P. Jouannetaud, *Nouv. J. Chim.*, 6, 477 (1982).
4a - G.A. Olah et R. Ohnishi, *J. Org. Chem.*, 43, 865 (1978).
b - G.A. Olah, A.P. Fung et T. Keumi, *Ibid*, 46, 4305 (1981).
5 - G.A. Olah, T. Keumi et A.P. Fung, *Synthesis*, 536 (1979).
6 - G.A. Olah, G.D. Mateescu et Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1865 (1973).
7 - Voir Communication précédente.

(Received in France 8 May 1983)