

OXYDATION DES TETRALONES PAR LE SUPEROXYDE DE POTASSIUM SOLUBILISE PAR ETHER-COURONNE

Michel HOCQUAUX et Bernard JACQUET ¹

Laboratoire de Recherche Fondamentale : "Etudes réactionnelles"
Société L'OREAL, 93601 Aulnay-sous-Bois Cedex, France.

Danièle VIDRIL-ROBERT, Marie-Thérèse MAURETTE* et Esther OLIVEROS
Laboratoire des IMRCP, ERA au CNRS n° 264, Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.

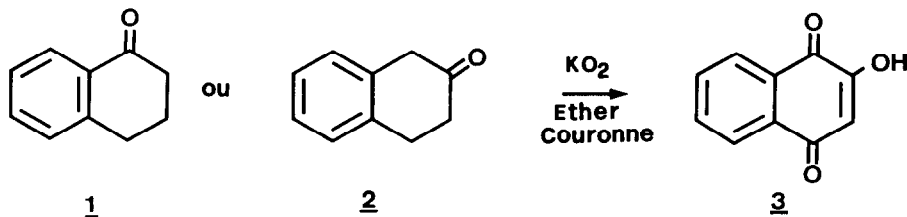
Abstract : α and β -tetralones are oxidised in tetrahydrofuran solution by means of potassium superoxide with crown-ether to give 2-hydroxy-1,4 naphthoquinone with fair to good yields.

Dans le cadre d'une étude générale d'obtention des hydroxy-2 naphthoquinones-1,4 ², nous nous sommes intéressés à l'utilisation du superoxyde de potassium, composé d'accès maintenant facile, comme réactif d'oxydation de divers substrats.

L'article précédent ³ décrit une nouvelle utilisation de ce réactif en milieu hétérogène.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'action oxydante du superoxyde de potassium, solubilisé par un éther-couronne, sur les α et β -tétralones.

Dans les conditions expérimentales qui ont été mises au point, les α et β -tétralones sont oxydées et conduisent toutes deux par une double oxydation en 2 et 4 au même composé hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 avec des rendements pouvant aller jusqu'à 75 %.



Le solvant utilisé est le tétrahydrofuranne (THF) rigoureusement anhydre. La réaction a lieu sous atmosphère d'azote sec. Le superoxyde de potassium ⁴, finement broyé, mis en suspension dans le THF en présence d'éther-couronne, est agité pendant 2 heures. Puis la solution de tétralone dans le THF est introduite à température ambiante.

L'évolution de la réaction est suivie en chromatographie sur couche mince. Le mélange réactionnel est versé dans une solution acide et extrait par un solvant. La phase organique est extraite par une solution saturée de carbonate acide de sodium qui est ensuite acidifiée. L'hydroxy-2 naphtoquinone-1,4 est obtenue avec des rendements variables selon les conditions opératoires, pouvant atteindre 75 % en produit pur.

Dans les conditions décrites, nous constatons que :

- contrairement à la réaction avec les naphthalènediols décrite précédemment, l'anion superoxyde réagit en solution ⁴. La présence d'éther-couronne est nécessaire : sans éther-couronne, la réaction est lente et les rendements faibles (≈ 10 % après 72 H).
- la vitesse de réaction et les rendements augmentent avec la quantité d'éther-couronne.

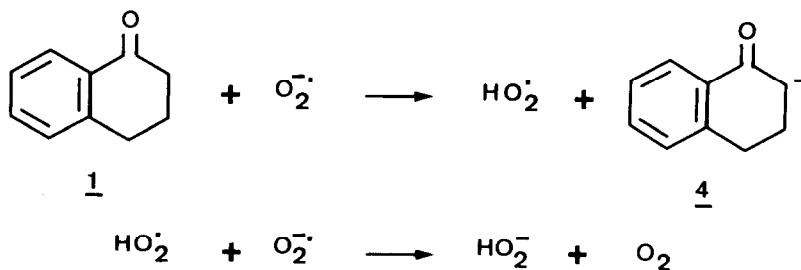
De nombreux facteurs régissent cette réaction :

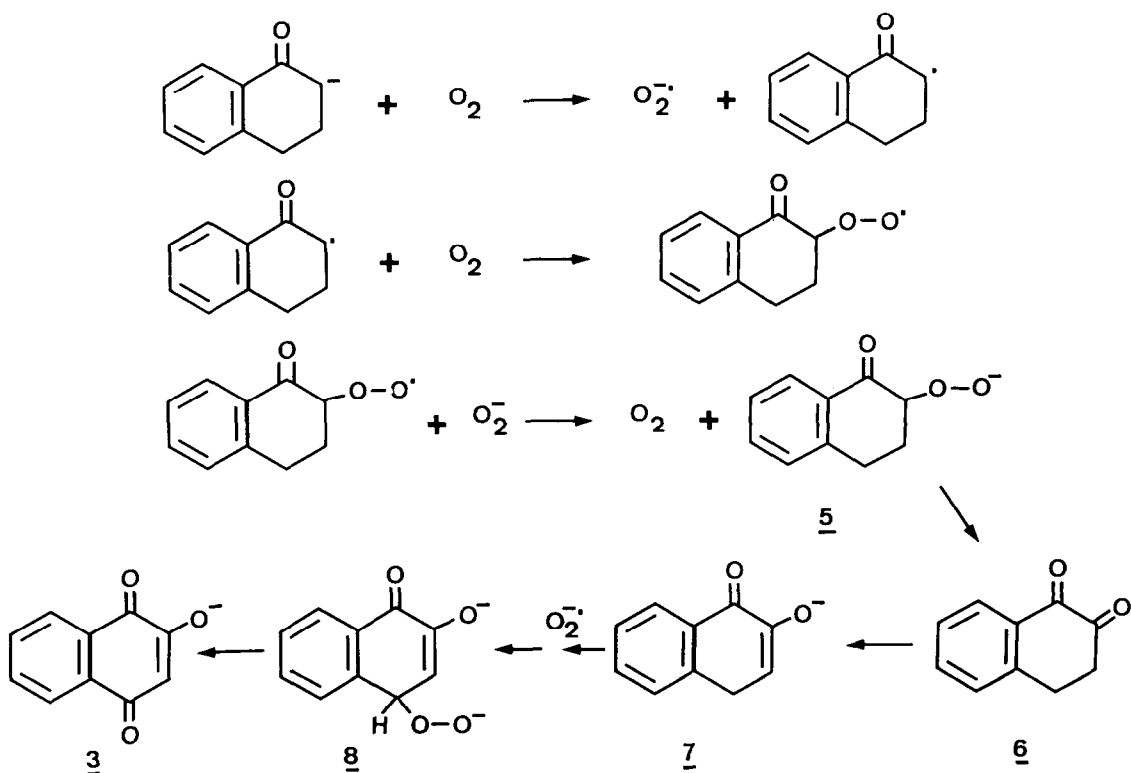
- les rapports molaires substrat-superoxyde de potassium - éther-couronne sont étroitement liés. L'étude de leurs interactions à l'aide d'un plan réseau uniforme de Doehlert ⁵ a permis l'optimisation des rendements:
- la concentration en substrat dans le solvant est importante,
- l'apport d'oxygène influe sur la vitesse de réaction,
- la β -tétralone est plus réactive que l' α -tétralone,
- la nature du solvant utilisé modifie la structure du composé obtenu : avec le toluène, le THF, la pyridine, le dérivé obtenu est l'hydroxy-2 naphtoquinone-1,4 ; dans le cas du diméthyl sulfoxyde, la réaction est totalement différente.

L'Aliquat 336 ⁴ peut remplacer l'éther-couronne sans changer la réaction, avec une efficacité moindre (40 % de rendement au lieu de 55,5 %).

La réaction est généralisable aux α -tétralones substituées sur le noyau aromatique par un groupe méthoxy (R = OMe en position -5, -6 ou -7).

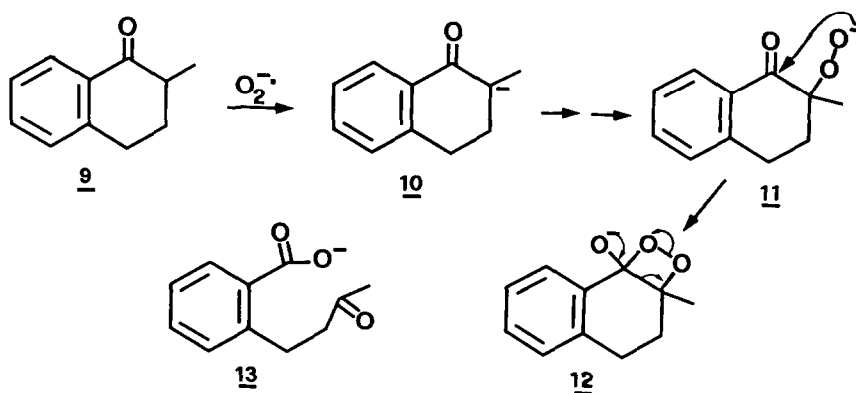
Le mécanisme suivant est proposé, très voisin de celui décrit pour les réactions d'oxydation catalysées par les bases ⁶.





L'étape initiale serait l'arrachement par O_2^- d'un proton en α du groupement carbonyle conduisant à l'anion (4), et à HO_2^- . Par dismutation de ce dernier, l'oxygène formé réagit sur l'anion pour donner la naphtoquinone-1,2 (6) ⁷. Un second O_2^- réagirait sur la forme céto-énolique (7) par arrachement d'un proton en 4 ; la réaction évoluerait de façon identique à la première étape pour conduire au sel de la naphtoquinone (3). La méthyl-2 tétralone-1, dans les conditions de la réaction, ne conduit pas à l'hydroxy-2 naphtoquinone-1,4 correspondante, mais à de nombreux dérivés dont certains sont solubles dans la soude.

Le schéma réactionnel pourrait être le suivant :



La première étape du mécanisme serait identique. L'intermédiaire (11) se réarrangerait en (12) et conduirait, par ouverture du cycle, à l'acide (13). En présence d'anion superoxyde en solution, l'oxydation des tétralones conduit à la même réaction que leur autoxydation par le tertiobutylate de potassium en présence d'oxygène⁸. L'anion superoxyde dans cette réaction se comporte comme une base forte, l'oxygène réagissant étant produit par la dismutation de HO_2^{\cdot} .

Notes et Références -

- 1- Les auteurs remercient M. KALOPISSIS - Vice-Président en charge de la Recherche à la Société L'OREAL - d'avoir encouragé ce travail et d'en permettre la publication. Ils remercient également Mme DUMATS J. et M. BURIN J. de leur précieuse collaboration technique.
- 2- Brevet L'OREAL n° 2 517 199, 29 Novembre 1982.
- 3- D. VIDRIL-ROBERT, M.T. MAURETTE, E. OLIVEROS, M. HOCQUAUX, B. JACQUET, article précédent.
- 4- Exemple de conditions expérimentales : à 2,12 g de KO_2 en suspension dans 50 ml de THF en présence de 1,55 g de 18 Crown-6, on introduit 1 g d' α -tétralone en solution dans 18,5 ml de THF. La suspension est agitée sous azote à température ambiante pendant 5 H. On obtient 760 mg d'hydroxy-2 naphthoquinone-1,4 (63,8 %). Le superoxyde de potassium utilisé nous a été gracieusement fourni par la Société AIR LIQUIDE. Le composé commercial Ventron conduit à la même réaction avec des rendements légèrement inférieurs. L'éther-couronne utilisé est le 18 Crown-6 ALDRICH séché sous vide à 50° C. L'Aliquat 336 est le tricapyrylméthylammonium chlorure de JANSSEN.
- 5- D.H. DOEHLERT, J. Roy. Statistical Soc., Section C19, 231 (1970).
- 6- A.A. FRIMER, G. ALJADJEFF, J. ZIV et références citées, J. Org. Chem., 48, 1700 (1983).
- 7- Dans les conditions opératoires suivantes : solvant THF, substrat/ KO_2 /éther-couronne 1/6/0,05, la réaction, sous azote, conduit à un rendement de 15 %. L'addition d'oxygène augmente le rendement à 58 %.
- 8- A.C. BAILLIE, R.H. THOMSON, J. Chem. Soc. (c), 2184 (1966).
T.R. KASTURI, T. ARUNACHALAM, Can. J. Chem., 4, 1086 (1966).

(Received in France 15 November 1983)