

## REACTIONS DE FIXATION DE HX SUR LES SYSTEMES PARAQUINONIQUES—I

### ETUDE DE LA FIXATION DE HCl EN MILIEU METHANOLIQUE SUR LA PARABENZOQUINONE ET SON DERIVE MONOCHLORE\*

A. DARGELOS, J. MIGLIACCIO et M. CHAILLET

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue Philippon,  
64-PAU (France)

(Received in France 10 May 1971; Received in the UK for publication 6 July 1971)

**Résumé**—La fixation de HCl sur la parabenzquinone et son isomère monochloré dans le méthanol conduit à un mélange d'hydroquinones et de paraméthoxyphénols diversément substitués. Une approche théorique (Hückel étendu, Hückel  $\omega$ , méthode de Wheland) permet d'interpréter les résultats expérimentaux.

**Abstract**—HCl fixation on *p*-benzoquinone and its monochlorine isomer in methanol yields substituted hydroquinones and *p*-methoxyphenols. Theoretical calculations (extended Hückel, Hückel  $\omega$ , and Wheland types methods) give a good interpretation of experimental results.

#### INTRODUCTION

DIVERSES ETUDES ANTERIEURES<sup>1</sup> ont montré que les parabenzquinones, dans des solvants tels que le  $\text{CHCl}_3$  ou l'éther, réagissent avec HCl gazeux pour conduire à des hydroquinones substituées.

Le mécanisme généralement adopté<sup>2,3</sup> fait intervenir trois étapes (Fig 1): attaque électrophile d'un proton sur l'oxygène puis fixation nucléophile de  $\text{Cl}^-$  sur le cycle et enfin énolisation conduisant à l'hydroquinone chlorée.

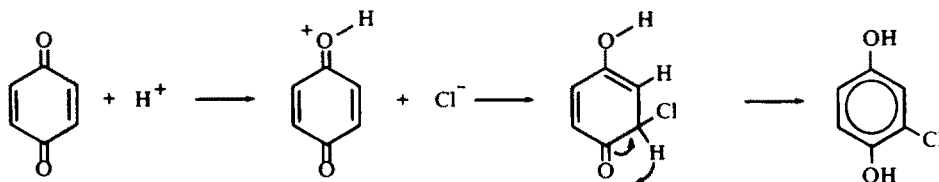


FIG 1

La chloro-2 parabenzquinone conduit aux dérivés disubstitués, la position des substituants et les proportions de dérivés obtenus varient suivant les solvants utilisés et même suivant les auteurs<sup>1</sup>: 100% de dichloro-2,5 hydroquinone dans  $\text{CHCl}_3$  et un mélange de 2,5-, 2,6-, 2,3-, dérivés disubstitués dans l'éther.

\* Cet article est le premier d'une série de publications faisant partie de la Thèse de Doctorat ès-Sciences de l'un de nous (A.D.).

Nous avons repris pour la *p*-benzoquinone et la chloro-2 *p*-benzoquinone cette réaction de fixation de HCl dans le MeOH, solvant qui n'avait jusqu'alors fait l'objet d'aucune étude systématique.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus font ressortir que la fixation de HCl est accompagnée d'une participation du solvant à la réaction, participation qui se traduit par l'obtention de dérivés méthoxylés (Fig 2). Il s'agit bien d'une participation du solvant à la réaction puisque, comme nous avons pu le vérifier, l'estérification directe des hydroquinones n'est pas possible. Pour la benzoquinone elle-même, on note, à côté d'une faible proportion de dérivés di-*o*-méthylés, un seul chlorométhoxyphénol tandis que dans la réaction avec le dérivé chloré un seul isomère dichloré méthoxylé (le 2,6-) est isolé à côté de deux isomères dihydroxylés.

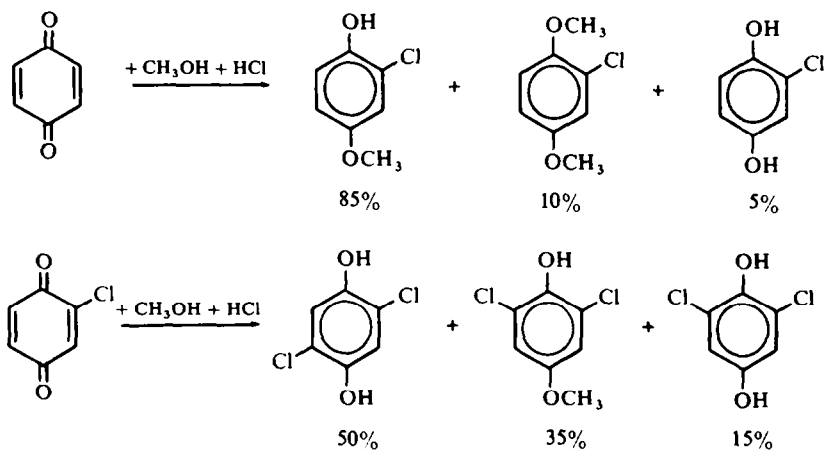


FIG 2

### Position du problème

Pour expliquer la participation du MeOH à la réaction de fixation de HCl sur la parabenzoquinone il semble logique d'envisager une réaction d'acétalisation classique du groupement carbonyle, réaction catalysée en milieu acide, et qui fait intervenir (Fig 3) un mécanisme d'attaque nucléophile du MeOH sur le carbone du groupement carbonyle protoné.<sup>4</sup>

Cette interprétation implique que dans la fixation de HCl sur une *p*-benzoquinone la phase initiale de la réaction soit une attaque électrophile sur l'oxygène. En effet, une attaque nucléophile de Cl<sup>-</sup> sur le cycle, hypothèse qui a parfois été avancée,<sup>5,6</sup> ne permettrait pas d'envisager raisonnablement une réaction d'acétalisation.

On peut noter que la faible proportion de dérivé diméthoxylé obtenu, qui fait intervenir une double réaction d'acétalisation, s'interprète facilement puisque d'après les données expérimentales sur les *pK* des *p*-benzoquinones la seconde protonation du groupement carbonyle est difficile.<sup>7</sup>

Compte tenu de nos hypothèses, après l'acétalisation du groupement carbonyle qui suit l'attaque électrophile, la fixation nucléophile de Cl<sup>-</sup> peut intervenir sur l'une des formes cationiques (A<sub>1</sub>A<sub>3</sub>) ou moléculaires (A<sub>2</sub>A<sub>4</sub>).

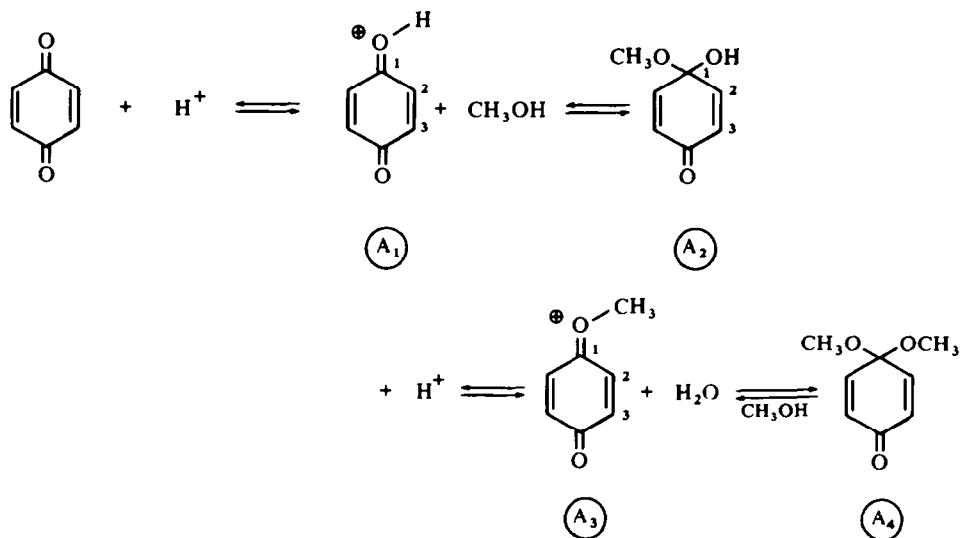


FIG 3

Nous avons particulièrement étudié cette dernière phase de la réaction en essayant de voir dans quelle mesure la nature des formes intermédiaires envisagées pouvait permettre d'interpréter l'orientation spécifique de la fixation de  $\text{Cl}^-$  observée expérimentalement.

Une approche théorique de la réactivité des intermédiaires chimiques supposés a donc été entreprise. Les structures électroniques des différentes espèces en équilibre ont été déterminées par les méthodes classiques de Hoffmann<sup>8</sup> et Hückel,<sup>9</sup> cette dernière ayant été utilisée dans le cadre d'une technique  $\omega$  (voir Appendice).

Pour l'étude du système  $\pi$  des formes ioniques nous avons appliqué un formalisme qui prend en compte la modification de l'électronégativité de l'oxygène lors de la protonation sur les paires libres (*cf.* Appendice).

Parallèlement aux déterminations des structures électroniques nous avons effectué pour chaque intermédiaire chimique une étude comparée par la méthode classique de Wheland<sup>10</sup> de la réactivité des carbones du cycle pour une attaque nucléophile.

#### *Action de HCl sur la parabenzoquinone*

Les résultats concernant les indices de charge  $\pi$ , les énergies de polarisation pour une attaque nucléophile selon Wheland ainsi que les indices de charge de la première orbitale frontière vacante<sup>11</sup> des sommets du cycle des différentes espèces envisagées ( $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$ ,  $\text{A}_3$ ) sont regroupées dans le Tableau I.

Tous les résultats obtenus s'accordent pour indiquer, pour les deux formes ioniques envisagées, une orientation privilégiée de l'attaque de  $\text{Cl}^-$  sur le carbone en méta des groupements OH et  $\text{OCH}_3$ , ce qui correspond bien aux données expérimentales. Par contre, l'interprétation des trois indices de réactivité utilisés prévoit, dans le cas où  $\text{Cl}^-$  réagirait sur l'hémiacétal, le chloro-3-*para*-méthoxyphénol, dérivé non isolé expérimentalement.

TABLEAU I

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Charge $\pi$ nette en 2	+0.0359	+0.1002	+0.0362
Charge $\pi$ nette en 3	+0.1564	-0.0380	+0.1496
E.P. atome 2 <sup>a</sup>	-2.153 $\beta$	-2.501 $\beta$	-2.107 $\beta$
E.P. atome 3	-1.317 $\beta$	-11.794 $\beta$	-1.356 $\beta$
C.F. atome 2 <sup>b</sup>	0.0165	0.2320	0.0186
C.F. atome 3	0.1939	0.0252	0.1871
Réactivité des sommets	3 > 2	2 > 3	3 > 2

<sup>a</sup> E.P. : énergie de polarisation suivant Wheland

<sup>b</sup> C.F. : charge frontière

Nos résultats ne permettent pas de différencier nettement la réactivité des deux ions A<sub>1</sub> et A<sub>3</sub>, mais la prépondérance de la forme méthoxylée s'explique naturellement par un déplacement de l'équilibre par le méthanol en excès.

#### Action de HCl sur la chloro-2 parabenzoquinone

*Etude de l'attaque électrophile.* La structure électronique de la chloroquinone indique que des deux groupements carbonyles, celui situé en méta de l'halogène est le plus chargé (Tableau II):

TABLEAU II. CHARGES NETTES DES OXYGENES DE LA CHLORO-2 *p*-BENZOQUINONE

	Charge $\pi$ Hückel	Charges totales (Hoffmann)
Oxygène 8	-0.3498	-1.2227
Oxygène 7	-0.3293	-1.1792

L'étude comparée des réactions équilibrées de protonation sur les sommets 7 et 8 de la chloro-2-*p*-benzoquinone a été effectuée en envisageant pour l'attaque électrophile sur l'oxygène en ortho de l'halogène deux possibilités suivant que l'on admet ou pas la formation d'une chélation par liaison hydrogène avec le chlore (Fig 4).

Dans la méthode de Hückel  $\omega$  utilisée, la chélation a été simulée en perturbant légèrement les intégrales coulombiennes des atomes d'oxygène et de chlore et en introduisant entre eux une faible intégrale d'échange.<sup>12</sup> Dans la méthode de Hoffmann, la chélation est envisagée implicitement par le choix de la géométrie utilisée pour la chloro-2-*p*-benzoquinone protonnée.

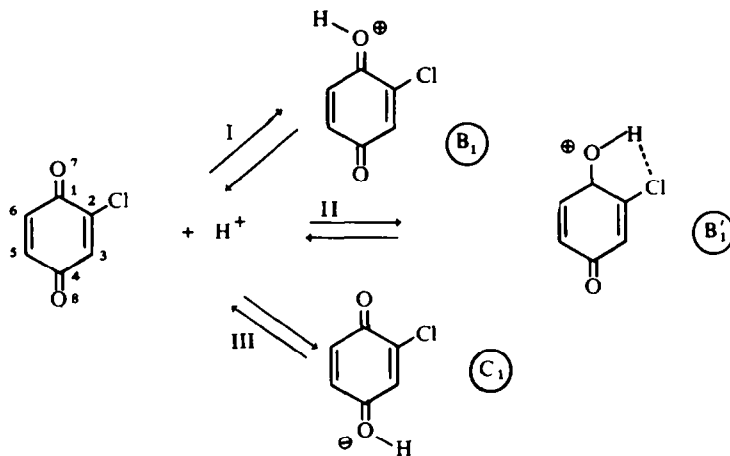


FIG 4

Les résultats concernant les données énergétiques de chacune des formes sont rassemblés dans le Tableau III.

Il ressort de ces résultats que (contrairement à ce qu'indiquent les charges) la protonation du carbonyle en *ortho* du substituant sera privilégiée si cette forme est chélatée.

TABLEAU III

Energie des formes suivantes	Hückel $\omega$	Hoffmann
Chloroquinone	$10\alpha + 16.7840\beta$	-841.2659 eV
B <sub>1</sub> (sans chélation)	$10\alpha + 18.1781\beta$	-844.6356 eV
B' <sub>1</sub> (avec chélation)	$10\alpha + 18.2684\beta$	-844.8374 eV
C <sub>1</sub>	$10\alpha + 18.2537\beta$	-844.6652 eV
$\Delta H$ de l'équilibre I	$1.3941\beta$	-3.3697 eV
$\Delta H$ de l'équilibre II	$1.4844\beta$	-3.5715 eV
$\Delta H$ de l'équilibre III	$1.4697\beta$	-3.3993 eV

Les ions B'<sub>1</sub> et C<sub>1</sub> en présence du MeOH peuvent subir la réaction d'acétalisation pour conduire aux ions B<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> (Fig 5).

*Etude la fixation nucléophile de Cl<sup>-</sup>.* La comparaison des réactivités des carbones du cycle des quatre cations B'<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> indiquent que l'on doit attendre une fixation de Cl<sup>-</sup> en para du sommet déjà substitué par le chlore pour les ions B'<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> et en méta pour les ions C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> (Tableau IV, Fig 6).

L'absence dans les dérivés isolés de dichloro-2,6-*para*-méthoxyphénol semblerait montrer que l'ion B<sub>2</sub> n'intervient pas dans la seconde étape de la réaction. Les

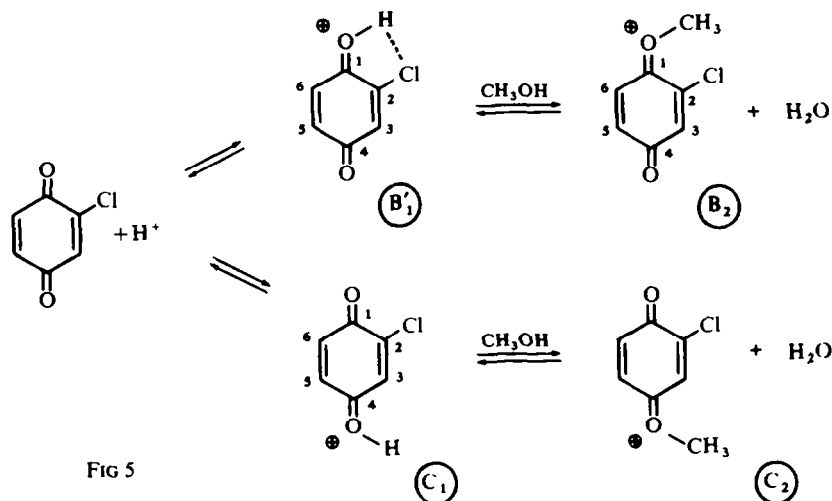
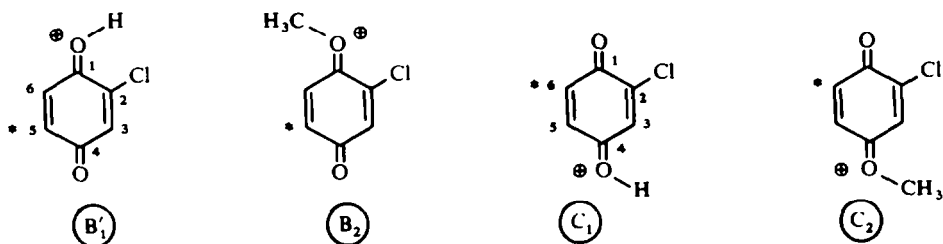


FIG 5

TABLEAU IV. REACTIVITE DES SOMMETS DES IONS B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ET C<sub>2</sub>.

Sommet		B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
Charge $\pi$	3	+0.0952	-0.0100	-0.0858	-0.0119
	5	+0.1475	+0.0407	+0.1570	+0.0514
	6	+0.0326	+0.1267	+0.0316	+0.1237
E.P. <sup>a</sup>	3	-1.3799 $\beta$	-2.1042 $\beta$	-1.3743 $\beta$	-2.119 $\beta$
	5	-1.3786 $\beta$	-1.4126 $\beta$	-1.7831 $\beta$	-1.4092 $\beta$
	6	-2.2086 $\beta$	-1.4126 $\beta$	-1.7831 $\beta$	-1.4092 $\beta$
C.F. <sup>b</sup>	3	0.1576	0.0049	0.1523	0.00043
	5	0.1863	0.0255	0.1951	0.0298
	6	0.0198	0.1754	0.0168	0.1968

<sup>a</sup> Energie de polarisation selon Wheland<sup>b</sup> Charge Frontière de la première orbitale vide

\* Position la plus réactive pour une attaque nucléophile.

FIG 6

résultats théoriques n'indiquent aucune différence sensible dans la réactivité des quatre ions  $B'_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ . On peut sans doute admettre que la formation de l'ion  $B_2$  est thermodynamiquement défavorisée, ce que semblent indiquer nos résultats (Tableau V).

TABLEAU V

$\Delta H$ de l'équilibre	Hückel	Hoffmann
$B_2 \rightleftharpoons C_2$	$0.0285\beta$	$-0.0239 \text{ eV}$
$B'_1 \rightleftharpoons C_1$	$-0.0147\beta$	$+0.1722 \text{ eV}$

Cette hypothèse de l'absence de l'ion  $B_2$  dans le milieu réactionnel peut aussi s'expliquer en remarquant que l'existence de la chélation ne favorise certainement pas la deshydratation qui doit suivre l'attaque du MeOH sur le carbone du groupement carbonyle.

Pour les deux hydroquinones obtenues, la prédominance du dichloro-2,5-, (50 %) sur le dichloro-2,6-, (15 %) est en accord avec les valeurs trouvées pour le  $\Delta H$  de l'équilibre entre les deux ions  $B'_1$  et  $C_1$  correspondants (Tableau V).

On peut donc admettre que dans le milieu réactionnel, à l'exception de l'ion  $B_2$  thermodynamiquement défavorisé, il existe un équilibre entre les trois autres formes ioniques  $B'_1$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  pouvant conduire aux différents isomères pour lesquels les résultats théoriques prévoient une abondance relative en accord avec nos résultats expérimentaux.

En conclusion, l'utilisation des résultats de méthodes semi-empiriques utilisées à une première approche de la réaction de fixation de HCl gazeux sur la *para*-benzoquinone et la chloro-*para*-benzoquinone en milieu méthanolique permet d'interpréter les résultats expérimentaux, d'une part en envisageant une attaque électrophile suivie d'une réaction d'acétalisation, d'autre part en comparant, à partir des indices statiques et dynamiques, la réactivité des carbones du cycle quinonique pour la fixation nucléophile de l'halogène.

## APPENDICE

*Préparation des produits*

L'action de HCl sur la *para*-benzoquinone et son dérivé chloré a été effectuée dans le MeOH anhydre. Les produits obtenus après évaporation du solvant ont été dosés par RMN pour obtenir le pourcentage de chacune des formes en présence. Leur séparation a été effectuée par chromatographie sur colonne d'alumine.

Pour vérifier la structure des dérivés obtenus, nous avons méthylyé par le sulfate de méthyle les hydroquinones mono et dichlorées. Il est à noter qu'au cours de la méthylation de la monochloro et de la 2,6-dichloro hydroquinones, il ne se forme qu'un seul dérivé monométhoxylé: le chloro-2-*para*-méthoxyphénol dans le premier cas et le 2,6-dichloro *para*-méthoxyphénol dans le deuxième cas. Les structures de ces composés ont été établies par IR. (Existence d'une chélation qui indique la position du groupement hydroxylé).

La comparaison par spectroscopie IR et par RMN des produits obtenus par méthylation directe et par la réaction de HCl sur les *para*-benzoquinones en milieu méthanolique nous a permis de fixer avec certitude la structure de ces derniers.

#### Methodes de calculs

*Méthode de Hoffmann.* La méthode de Hoffmann (méthode de Hückel étendue) a été utilisée avec les paramètres originaux utilisés par cet auteur.<sup>8</sup> Les géométries des différents composés ont été calculées à partir des indices de liaison obtenus par la méthode Hückel  $\omega$  par des formules linéaires semblables à celles proposées par divers auteurs.<sup>13, 14</sup>

$$\text{Liaison C-C } d_{rs} = 1.52 - 1.19 P_{rs}$$

$$\text{Liaison C-O } d_{rs} = 1.438 - 0.238 P_{rs}$$

où  $d_{rs}$  est la longueur de la liaison r-s en Å et  $P_{rs}$  l'indice de liaison calculé par la méthode de Hückel  $\omega$  utilisée.

*Méthode de Hückel  $\omega$ .*<sup>15</sup> Nous avons utilisé une méthode itérative de type  $\omega$ . A l'itération n, les paramètres  $\alpha_r$  et  $\beta_{rs}$  de la méthode de Hückel sont donnés par :

$$\begin{aligned} \alpha_r^n &= \alpha_r^0 + \omega Q_r^{n-1} \\ \beta_{rs} &= \eta_{rs} \beta \\ \eta_{rs}^n &= \eta_{rs}^0 + \omega^* \left( P_{rs}^{n-1} - \frac{2Q_r^{n-1} Q_s^{n-1}}{P_{rs}^{n-1}} \right) \end{aligned}$$

avec :

$P_{rs}^{n-1}$  : indice de liaison entre les atomes r et s à l'itération n - 1

$\alpha_r^0$  : intégrale de Coulomb de l'atome r à l'itération zéro

$\eta_{rs}^0$  : paramètre concernant la simple liaison r-s

$Q_r^{n-1}$  : charge de l'atome r à l'itération n - 1

*Cas des formes ioniques.* Les formes ioniques<sup>16</sup> ont été calculées en tenant compte du fait que la protonation, qui s'effectue sur le système  $\sigma$ , modifie l'électronégativité de l'oxygène et donc l'intégrale coulombienne  $\alpha_0$ .

Dans le formalisme utilisé les variations de l'intégrale coulombienne sont fonction de la charge nette par le terme  $\omega Q_0^n$ . Dans le cas d'un calcul sur le système  $\pi$  on admet implicitement que pour un dérivé cétonique sept électrons sont localisés autour de l'oxygène (les deux électrons de coeur 1s, les deux paires libres et un électron de la liaison  $\sigma$  C-O).

Lorsque l'on considère un oxygène cétonique protonné, la formation de la nouvelle liaison OH entraîne que seuls six électrons restent localisés sur l'atome. Les charges nettes totales pour les deux types d'oxygène envisagés seront donc égales, à l'itération n, à :

$$\begin{aligned} Q_0^n &= Z - 7 - Q_0^{n-1} = 1 - P_0^{n-1} \\ Q_{0+}^n &= Z - 6 - P_0^{n-1} = 2 - P_0^{n-1} \end{aligned}$$



Dans le cas de l'oxygène protonné on introduit ainsi une polarisation du système  $\pi$  par l'ensemble  $\sigma$ .

*Paramètres employés*

	$\omega = 0.6$	$\omega^* = 0.4$
Carbone	$\alpha_C^0 = \alpha$	$\eta_{C-C}^0 = 0.6$
Oxygène	$\alpha_O^0 = \alpha + 1.2\beta$ $\alpha_{O^+}^0 = \alpha + 2\beta$	$\eta_{C-C}^0 = 0.9$
Chlore	$\alpha_{Cl}^0 = \alpha + 2\beta$	$\eta_{C-Cl}^0 = 0.5$
Méthyle	$\alpha_{CH_3}^0 = \alpha + 2.5\beta$	(CH <sub>3</sub> est traité comme en hétéroatome fournissant deux électrons au système $\pi$ )

*Remerciements*—La présente étude a été effectuée dans le laboratoire de Chimie Structurale de Monsieur le Professeur Deschamps que nous tenons à remercier pour son aide efficace et ses nombreux conseils. Nous remercions aussi M. O. Chalvet, Maître de Recherches au C.N.R.S. et M. F. Metras, Maître de Conférences pour les échanges fructueux que nous avons eus avec eux au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> J. Deschamps, *Thèse Bordeaux* (1956)
- <sup>2</sup> L. F. Fieser et M. Fieser, *Organic Chemistry* (2nd Edition), p. 758. Heath, Boston (1950)
- <sup>3</sup> C. Larrieu, *Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, Pau* (1971)
- <sup>4</sup> J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Chimie Organique Moderne*. Eciscience, Paris (1968)
- <sup>5</sup> J. Deschamps et J. Beaudau, *Bull. Soc. Chim.* 1313 (1958)
- <sup>6</sup> H. Hopff et H. R. Schwieser, *Helv. Chim. Acta* 45, 312 (1962)
- <sup>7</sup> G. Biedermann, *Acta Chem. Scand.* 10, 1340 (1956)
- <sup>8</sup> R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1964)
- <sup>9</sup> F. Hückel, *Z. Physik.* 70, 204 (1931); *Ibid.* 76, 628 (1932)
- <sup>10</sup> G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 900 (1942)
- <sup>11</sup> K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20, 722 (1952); K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata et H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 22, 1433 (1954)
- <sup>12</sup> A. Pullman et B. Pullman, *Result of quantum mechanical calculation of the electronic structures*
- <sup>13</sup> K. Nishimoto et L. S. Forster, *Theoret. Chim. Acta* 4, 155 (1966)
- <sup>14</sup> N. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim.* 4, 1097 (1969)
- <sup>15</sup> J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* (in press)
- <sup>16</sup> J. Arriau, M. Chaillet et J. Deschamps, *Tetrahedron* (in press)