

# Oximation de quelques dérivés de la - naphtoquinone

Autor(en): **Goldstein, Henri**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **59 (1936-1937)**

Heft 243

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272479>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

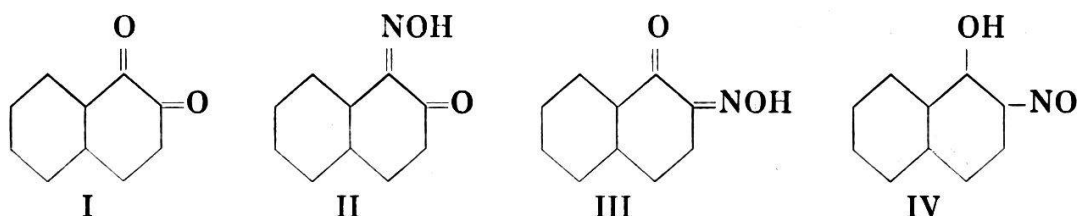
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Oximation de quelques dérivés de la $\beta$ -naphtoquinone

PAR

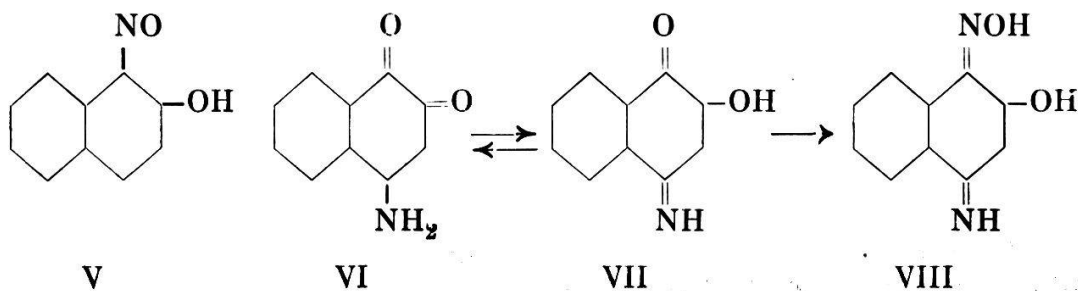
Henri GOLDSTEIN

La  $\beta$ -naphtoquinone (I) peut donner théoriquement deux oximes isomères: l'oxime-1 (II) et l'oxime-2 (III) :



Toutefois, lorsqu'on traite la  $\beta$ -naphtoquinone par l'hydroxylamine, on obtient uniquement l'oxime-2; l'oxime-1 ne se forme pas dans cette réaction et elle ne peut être obtenue que par une voie indirecte. C'est donc le groupe carbonyle situé en position 2 qui réagit de préférence.

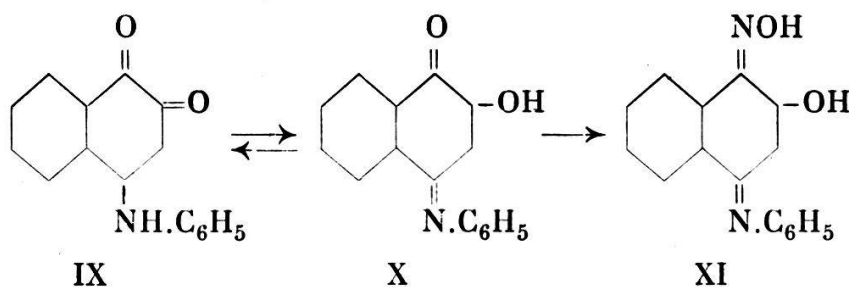
L'observation qui précède a été faite, il y a plus de cinquante ans déjà, par Goldschmidt; cet auteur constata que le composé obtenu par oximation de la  $\beta$ -naphtoquinone est identique au 2-nitroso-1-naphtol (IV) et il établit ainsi sa constitution<sup>1</sup>. En effet, bien que les formules III et IV diffèrent l'une de l'autre par la position d'un atome d'hydrogène, elles correspondent à une seule et même substance; il s'agit d'un cas particulier du phénomène de tautomérie qui se manifeste entre les nitrosophénols et les quinone-oximes; pour la même raison, le 1-nitroso-2-naphtol (V) est identique à l'oxime-1 (II).



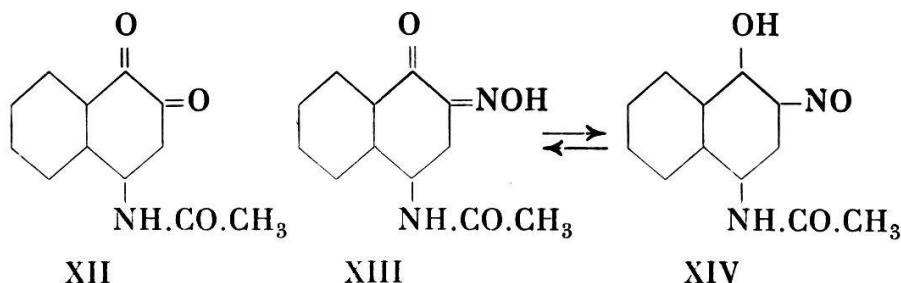
<sup>1</sup> B. 17, p. 215, 801 et 2068 (1884).

Il est curieux de constater que certains dérivés de la  $\beta$ -naphtoquinone, à l'inverse de ce composé, réagissent avec l'hydroxylamine en position 1. Ainsi Kehrman et Hertz<sup>1</sup>, en traitant la 4-amino-1,2-naphtoquinone (VI) par l'hydroxylamine, en solution alcaline, ont obtenu l'oxime-1; pour expliquer cette anomalie, on peut admettre que la substance réagit sous la forme tautomère de 2-oxy-1,4-naphtoquinone-imine (VII) : dans ce cas, il est clair que la réaction ne peut avoir lieu qu'en position 1, pour donner l'oxime VIII.

En collaboration avec Mlle *Hélène Radovanovitch*, nous avons constaté que la 4-anilino-1,2-naphtoquinone (IX) se comporte comme le dérivé 4-aminé; en solution alcaline, l'oximation se produit en position 1; ici encore, on peut admettre que la substance réagit sous la forme tautomère p-quinonique (X), pour donner l'oxime XI.



En collaboration avec MM. *Pierre Koetschet* et *Oscar Duboux*, nous avons étudié ces réactions d'une manière plus détaillée. Nous avons constaté que, même en solution acide, l'oximation de la 4-amino- et de la 4-anilino-1,2-naphtoquinone se produit en position 1; la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone (XII), par contre, réagit en position 2 en donnant l'oxime XIII<sup>2</sup>; ce dernier composé est, en effet, identique au 2-nitroso-4-acétamino-1-naphtol (XIV), dont la constitution est établie avec certitude<sup>3</sup>.



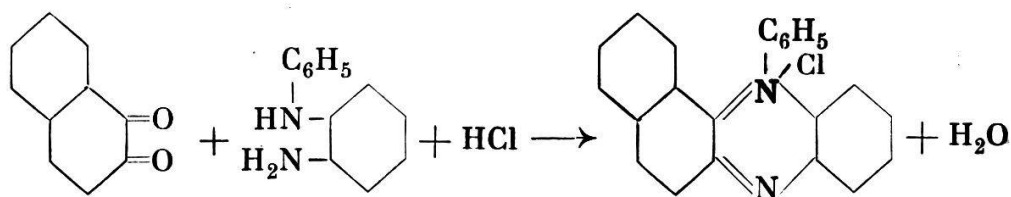
<sup>1</sup> B. 29, p. 1416 (1896).

<sup>2</sup> KEHRMANN [B. 27, p. 3343 (1894)], avait déjà obtenu cette oxime, mais il n'en avait pas déterminé la constitution.

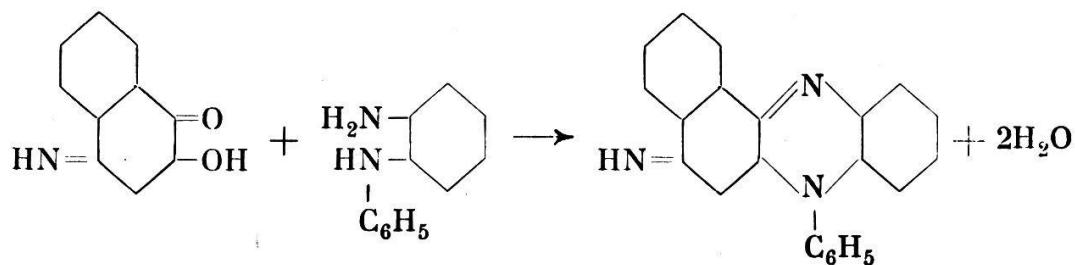
<sup>3</sup> WITT et DEDICHEN, B. 29, p. 2953 (1896); KEHRMANN et KISSINE, B. 47, p. 3098 (1914).

En résumé, la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone se comporte comme la  $\beta$ -naphtoquinone et réagit avec l'hydroxylamine en position 2; tandis que la 4-amino- et la 4-anilino-1,2-naphtoquinone réagissent en position 1 et se comportent, dans cette réaction, comme des dérivés de la 1,4-naphtoquinone.

Il est intéressant de comparer l'action de l'hydroxylamine avec les condensations conduisant à la formation de colorants aziniques et oxaziniques. On constate, en effet, des phénomènes analogues. Considérons, par exemple, l'o-amino-diphénylamine; la condensation avec la  $\beta$ -naphtoquinone se produit selon le schéma suivant <sup>1</sup>:



Dans la première phase de la réaction, le groupe amino réagit avec le groupe carbonyle situé en position 2. Avec la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone, le produit principal de la réaction correspond à un schéma analogue <sup>2</sup>. Par contre, dans le cas de la 4-amino- et de la 4-anilino-1,2-naphtoquinone, le groupe amino de l'o-amino-diphénylamine réagit avec le groupe carbonyle situé en position 1; avec la 4-amino-1,2-naphtoquinone, on a <sup>3</sup>:



La 4-anilino-1,2-naphtoquinone se comporte de la même façon <sup>4</sup>.

En collaboration avec M. Albert Kaehr, nous avons constaté que la 5-acétamino-1,2-naphtoquinone (XV) réagit avec l'hydroxylamine en position 2; on obtient, en effet, l'oxime XVI, dont nous avons pu prouver l'identité avec le 2-nitroso-5-acétamino-1-naphtol (XVII); par contre, nous n'avons pas cons-

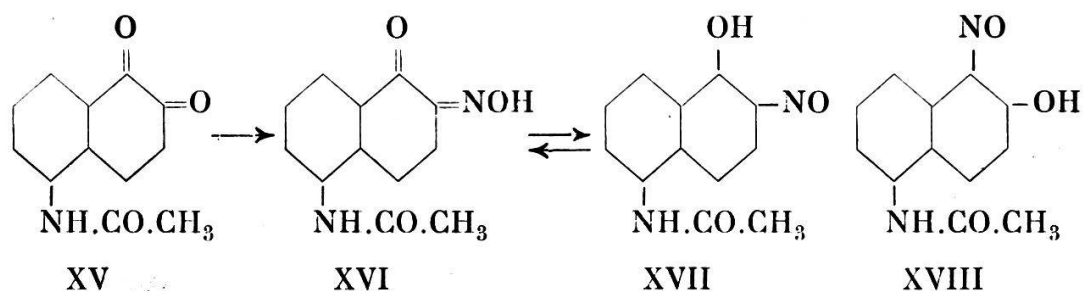
<sup>1</sup> KEHRMANN, B. 29, p. 2318 (1896).

<sup>2</sup> KEHRMANN, A. 290, p. 264 (1896).

<sup>3</sup> KEHRMANN et MESSINGER, B. 24, p. 588 (1891).

<sup>4</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 79 564 (1892; 1894), *Frdbl.* 4, p. 437.

taté la formation de l'oxime-1, qui aurait pu être identifiée avec le 1-nitroso-5-acétamino-2-naphtol (XVIII).



Ici encore, la condensation avec l'o-amino-diphénylamine donne un résultat correspondant; le produit principal de la réaction résulte de la condensation du groupe amino avec le groupe carbonyle situé en position 2<sup>1</sup>.

D'après ce qui précède, chez la  $\beta$ -naphtoquinone et ses dérivés 4- et 5-acétaminés, c'est le groupe carbonyle situé en position 2 qui est le plus réactif; chez les dérivés 4-aminé et 4-phénylaminé, c'est au contraire le groupe carbonyle situé en 1 qui manifeste la plus grande activité. Or, la  $\beta$ -naphtoquinone et son dérivé 5-acétaminé possèdent certainement une structure o-quinonique; il en est vraisemblablement de même pour le dérivé 4-acétaminé; tandis que les dérivés 4-aminé et 4-phénylaminé sont, comme nous l'avons déjà mentionné, des composés tautomères: la tendance à réagir sous la forme p-quinonique permet d'expliquer pourquoi ces dérivés se condensent en position 1, à l'inverse de la  $\beta$ -naphtoquinone et de ses dérivés 4- et 5-acétaminés.

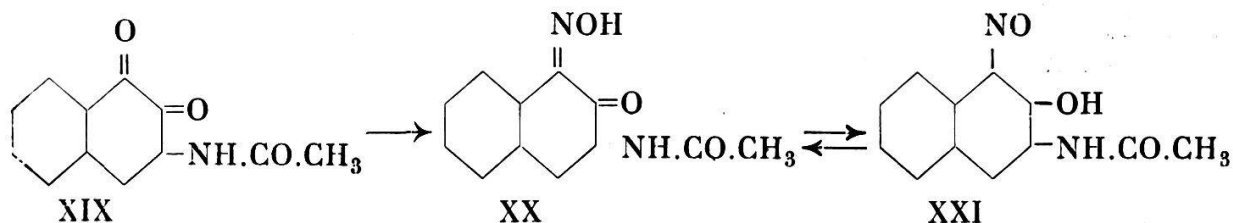
Toutefois ces considérations ne permettent pas de tirer des conclusions relatives à la proportion des deux formes tautomères. En effet, considérons par exemple la 4-amino-1,2-naphtoquinone, à laquelle on peut attribuer les deux formules VI et VII. Il est logique d'admettre que, par analogie avec la  $\beta$ -naphtoquinone, la forme VI ait tendance à réagir avec l'hydroxylamine en position 2; d'autre part, la forme VII ne peut évidemment réagir qu'en position 1. Or, comme nous l'avons indiqué plus haut, l'expérience donne l'oxime-1; ce résultat ne prouve cependant pas que la forme VII prédomine dans l'équilibre, car, comme Fieser l'a très justement fait remarquer dans un mémoire récent<sup>2</sup>, il suffit que cette forme réagisse beaucoup plus rapidement que l'autre pour conduire au résultat indiqué, quelle que soit la proportion des deux formes

<sup>1</sup> KEHRMANN et DENK, *B.* 33, p. 3295 (1900).

<sup>2</sup> *Am. Soc.* 56, p. 1567 (1934).

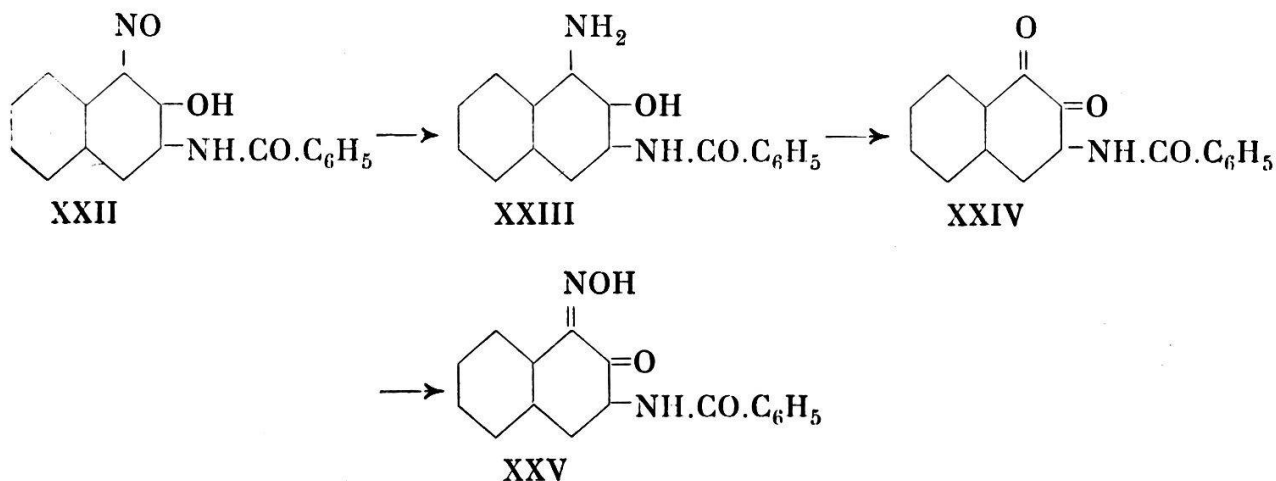
VI et VII en présence. En se basant sur des mesures de potentiel d'oxydo-réduction, Fieser est d'ailleurs arrivé à la conclusion que, sauf en milieu très fortement alcalin, c'est la forme VI qui prédomine.

L'étude de l'oximation de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone (XIX) a été entreprise en collaboration avec M. *Philippe Gardiol*. Nous avons constaté uniquement la formation de l'oxime-1 (XX), dont nous avons pu prouver la constitution grâce à son identité avec le 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (XXI).



En collaboration avec M. *Georges Genton*, nous avons préparé la 3- et la 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone, qui étaient inconnues, et nous avons étudié leur oximation.

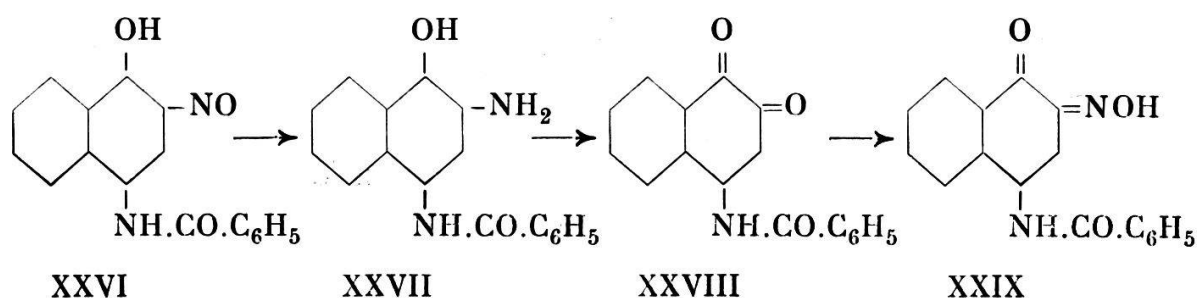
Le dérivé 3-benzoylaminé a été obtenu de la façon suivante: le 3-benzoylamino-2-naphtol, traité par l'acide azoteux, donne le 1-nitroso-3-benzoylamino-2-naphtol (XXII); la réduction de ce composé conduit au dérivé aminé correspondant (XXIII), qui se transforme par oxydation en 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (XXIV).



Sous l'action de l'hydroxylamine, nous avons obtenu l'oxime-1 (XXV); la substance est, en effet, identique au dérivé nitrosé XXII, ce qui prouve que l'oximation s'est produite en position 1.

Pour effectuer la synthèse de la 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone, nous avons suivi une voie analogue: le 4-benzoylamino-

1-naphtol a été transformé en dérivé 2-nitrosé (XXVI); ce dernier, soumis successivement à une réduction et à une oxydation, a donné la quinone correspondante (XXVIII).



L'action de l'hydroxylamine a conduit à la formation de l'oxime-2 (XXIX), identique au 2-nitroso-4-benzoylamino-1-naphtol (XXVI).

La 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone réagit donc comme le dérivé acétylé correspondant, ce qui est normal. Par contre, la 3-acétamino- et la 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone se comportent d'une façon qui peut paraître surprenante; en effet, bien que ces composés possèdent certainement une constitution o-quinonique et qu'un phénomène de tautomérie soit exclu, l'oximation a lieu en position 1; ce résultat semble être en contradiction avec les conclusions tirées des exemples précédents.

Pour expliquer cette anomalie apparente, nous pensons que l'on peut invoquer un phénomène d'empêchement stérique. Rappelons à ce propos les constatations, vieilles de près de cinquante ans, faites par Kehrman<sup>1</sup> dans la série benzénique: alors que la p-benzoquinone se transforme facilement, sous l'action de l'hydroxylamine, en monoxime, puis en dioxime, la 2,6-dichloroquinone donne uniquement une monoxime et la tétrachloroquinone ou chloranile ne réagit pas. Kehrman a mentionné de nombreux exemples analogues, dans lesquels la réaction est entravée par la présence d'un substituant en position ortho par rapport au groupement réactionnel<sup>2</sup>; il a donné une représentation imagée du phénomène, en admettant que l'encombrement du substituant gêne la réaction dont le groupe voisin est le siège<sup>3</sup>; le phénomène a reçu plus tard le nom d'empêchement stérique.

La chimie moderne a proposé plusieurs théories pour ex-

<sup>1</sup> B. 21, p. 3315 (1888).

<sup>2</sup> J. pr. [2] 40, p. 257 (1889); B. 23, p. 130 (1890).

<sup>3</sup> Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess, J. pr. [2] 42, p. 134 (1890).

pliquer la diminution de la réactivité d'une fonction sous l'action d'un substituant voisin; nous ne prétendons pas pouvoir préciser le rôle des divers facteurs et nous employons l'expression « empêchement stérique » pour désigner ce phénomène et sans nous prononcer sur sa cause réelle <sup>1</sup>.

D'après ce qui précède, il nous paraît vraisemblable que, chez les dérivés de la  $\beta$ -naphtoquinone, la présence d'un substituant en position 3 entrave la réaction du groupe carbonyle voisin et c'est pourquoi le groupe carbonyle situé en position 1 réagit de préférence.

On peut d'ailleurs tenter d'interpréter d'une façon analogue le cas de la  $\beta$ -naphtoquinone elle-même. Si l'on examine le noyau o-quinonique, on constate la présence d'un substituant en position ortho par rapport au groupe carbonyle 1: il s'agit de la chaîne carbonée, qui se referme en formant le second noyau; tandis que la position ortho par rapport au groupe carbonyle 2 est dépourvue de substituant; il en résulte une diminution de la réactivité du groupe carbonyle 1 et c'est le groupe carbonyle 2 qui réagit de préférence.

En résumé :

En admettant un phénomène d'empêchement stérique, on comprend pourquoi la  $\beta$ -naphtoquinone et ses dérivés substitués en 4 ou 5 réagissent de préférence en position 2, tandis que lorsque le substituant est fixé en 3, la réaction se produit en position 1. La 4-amino- et la 4-phénylamino-1,2-naphtoquinone ne se conforment pas à cette règle, puisqu'elles réagissent en position 1, bien que la position 3 soit dépourvue de substituant; mais, chez ces composés, la tendance à donner une forme tautomère p-quinonique, dont la vitesse de réaction pourrait être beaucoup plus grande que celle de la forme o-quinonique, permet d'expliquer le phénomène, ainsi que nous l'avons exposé précédemment.

Nous nous rendons parfaitement compte que la théorie qui vient d'être esquissée repose encore sur une base bien étroite et nous chercherons à l'étayer par de nouvelles observations.

---

<sup>1</sup> Cette attitude est conforme au point de vue adopté par VAVON dans le Traité de chimie organique publié sous la direction de Grignard, tome II, page 876 (1936).



*Travaux du laboratoire de chimie organique  
relatifs au sujet traité.*

1. *Pierre Koetschet.* — Sur l'oximation de la 4-amino- $\beta$ -naphtoquinone et de ses dérivés. Travail de diplôme, Lausanne, 1927 (non publié).
  2. *Hélène Radovanovitch.* — Quelques dérivés des dinaphtazoxines. Thèse, Lausanne, 1926.
  3. *H. Goldstein et H. Radovanovitch.* — Etude du 4-anilino-1-amino-2-naphtol. *Helv.* 9, p. 783 (1926).
  4. *Oscar Duboux.* — Action du sulfate de méthyle sur quelques azines. De quelques oximes dérivées des naphtoquinones. Thèse, Lausanne, 1931 (non publiée).
  5. *H. Goldstein, P. Koetschet et O. Duboux.* — Action de l'hydroxylamine sur quelques dérivés de la  $\beta$ -naphtoquinone. *Helv.* 16, p. 241 (1933).
  6. *H. Goldstein et A. Kaehr.* — Communication à la Société suisse de Chimie, Bienne, 1935 (non publiée); voir *Helv.* 18, p. 710 (1935).
  7. *Philippe Gardiol.* — Etude du 3-amino-2-naphtol. Thèse, Lausanne, 1934.
  8. *Georges Genton.* — De quelques dérivés de la  $\beta$ -naphtoquinone. Thèse, Lausanne, 1936.
  9. *H. Goldstein et Ph. Gardiol.* — Une nouvelle synthèse de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone. *Helv.* 20 (1937): paraîtra prochainement.
-