

# Aerobic and Biomimetic Activation of C-H Bonds of Phenols Catalysed by Copper-Amine Complexes <sup>†</sup>

Mebrouka Dekhici <sup>1</sup>, Didier Villemin <sup>2,\*</sup>, Nathalie Bar <sup>2</sup> and Nawel Cheikh <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Faculté des Sciences et Technologies, Université de Bechar, BP 417, 08000 Bechar, Algeria;

dekhici29@yahoo.fr (M.D.); n\_cheikh@yahoo.fr (N.C.)

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN et Université de Caen Normandie, 14050 Caen, France; nathalie.bar@ensicaen.fr

<sup>3</sup> Laboratoire de Catalyse Et Synthèse en Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

\* Correspondence: didier.villemin@ensicaen.fr

Aerobic and biomimetic activation of C-H bonds of phenols catalyzed by copper-amine complexes

Mebrouka Dekhici, Didier Villemin, Nathalie Bar and Nawel Cheikh

*The 25th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, sciforum-053847 , nov. 2021*

## *Partie expérimentale*

### **Abréviation**

TMEDA : tétraméthyléthyléthylenediamine.

PEI : polyéthylénimine.

Bipy : bipyridine.

Phen : 1,10-phénanthroline.

Pf : point de fusion.

Neocup : neocuporine.

## Matériels et méthodes

**Les spectres RMN  $^1\text{H}$**  ont été enregistrés soit à 400 MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 400, soit à 500 MHz sur un appareil Bruker AC 500. Les produits ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ), le diméthylsulfoxyde deutéré ( $\text{DMSO-d}_6$ ), l'eau deutérée ( $\text{D}_2\text{O}$ ) ou le méthanol deutéré ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au TMS et les constantes de couplage J en Hz. Les multiplicités sont désignées par les abréviations suivantes : s, singulet ; d, doublet ; q, quadruplet ; m, multiplet.

**Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$**  ont été enregistrés à 100.6 MHz, à l'aide d'un appareil Bruker DPX 400 et à 125.7 MHz sur un appareil Bruker AC 500. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au TMS.

**Les spectres d'absorption infrarouge** ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum One. Les bandes d'absorption  $\nu$  sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

**Les analyses LC/MS** ont été effectuées sur un appareil QTOF Micro (Waters) avec les caractéristiques suivantes : ionisation par électrospray positif (ESI+) ou négatif (ESI-), lockspray PEG, introduction (5 mL/min), température de la source  $800^\circ\text{C}$ , température de désolvatation  $120^\circ\text{C}$ .

**Les analyses GC/MS** ont été effectuées sur un appareil VARIAN GC/MS/MS équipé des modules suivants CP3800 (GC) et Saturn 2000 (MS/MS). La colonne utilisée est une CPSIL8 CB low bleed MS de 30 m x 0,25 mm. le gaz vecteur est l'hélium. La température de l'injecteur est fixée à  $220^\circ\text{C}$  la température de ligne de transfert à  $250^\circ\text{C}$  et la température de la trappe à  $150^\circ\text{C}$ .

**Les chromatographies sur colonne** ont été effectuées en préparant la colonne par tassement d'une suspension de gel de silice Merck 60 (40-63) sous pression modérée.

**Les chromatographies sur couche mince** ont été effectuées sur des plaques de silice Merck 60 F254.

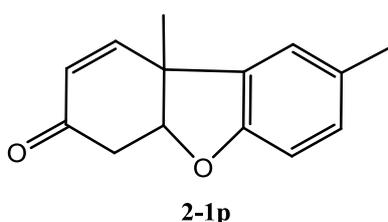
Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler.

## Part I : préparation d'échantillons authentiques :

### *Cétone de Pummerer*

Dans un bicol de 500 mL, 3.24 g de p-crésol (MM=108 ; 30 mmol) sont dissous dans 200 mL d'une solution de carbonate de sodium 0.4 N à température ambiante. Grâce à une ampoule à addition, 100 mL d'une solution contenant 2.64 g de hexacyanoferrate (III) de potassium ( $K_3[Fe(CN)_6]$ , MM=329 ; 8 mmol) sont ajoutés goutte à goutte, sous agitation, pendant une heure. Après 4 h d'agitation, le mélange réactionnel est extrait au diéther (3x100 mL). Une CCM est effectuée, le milieu contient 5 composés. La phase étherée est agitée avec 300 mL de solution de soude 1 M. Le milieu est repris dans 100 mL d'éthanol contenant 10% d'acide acétique, et chauffé pendant 30-60 minutes avec le réactif Girard « P » en léger excès.

Le milieu réactionnel refroidi est dilué avec de l'eau contenant suffisamment de NaOH pour neutraliser 90 % acide acétique. Il est ensuite extrait au diéther (2x50mL -> élimination produits non cétoniques). La phase aqueuse est traitée par HCl 3M, sous agitation pendant environ 1 heure à température ambiante, Le composé cétonique (0,99 g) est isolé par extraction au diéther (3x50 mL), puis séché sur  $MgSO_4$  et évaporé.



**Numéro CAS :** [546-24-7]

**Masse molaire :** 214 g/mol ( $C_{14}H_{14}O_2$ )

**Rendement :** 31 %

**Aspect physique :** solide blanc

**Pf :** 125°C (lit : 124 °C).<sup>1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ (ppm): 1.56 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.38 (s, 3H,  $CH_3Ar$ ), 2.78 (dd,  $J = 17.0$  et  $3.0$  Hz, 1H,  $CH_2$ ), 3.03 (dd,  $J = 17.0$  et  $3.0$  Hz, 1H,  $CH_2$ )

4.68 (m, 1H, CH-O), 5.91 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, CH=), 6.45 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, CH=), 6.70 (d,  $J = 8.0$  Hz, HAr), 7.08 (m, 2H, HAr).

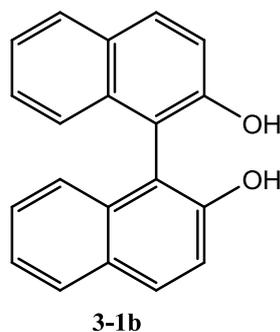
**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz):** 21.0, 21.5, 37.6, 45.2, 86.6, 110.2, 123.3, 125.8, 129.9, 131.2, 132.3, 149.7, 156.7, 195.2.

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 1236, 1289, 1478, 1618, 1671.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abundance relative):** 215 (M+H), 237 (M+Na).

### *[1,1'-Binaphtalen]-2,2'-diol*

Un mélange de 1 g de  $\beta$ -naphtol (MM=144 ; 6.9 mmol) et 2 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MM=270.5 ; 7.4 mmol) a été irradié sous micro-ondes (280 W) pendant 30 s puis le mélange réactionnel a été traité avec HCl dilué (10%) et extrait au diéthyléther (4 x 30 mL). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée puis évaporée sous vide donnant 0.52 g de 1,1'-bi-2-naphtol (BINOL).



**Numéro CAS :** [602-09-05]

**Masse molaire :** 286 g/mol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ )

**Rendement :** 53 %

**Aspect physique :** solide blanc

**Pf :** 215°C. (lit: 216-218 °C).<sup>2</sup>

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  ppm:** 6.90 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, HAr), 7.14 (m, 2H, HAr), 7.18 (m, 2H, HAr), 7.29 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, HAr), 7.82 (m, 4H, HAr), 9.21 (s, 2H, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  ppm:** 109.7, 117.9, 123.8, 126.5, 126.7, 127.9, 129.1, 130.0, 134.7, 153.5.

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 1193, 1405, 1599, 1628, 3198.

**ESI-TOF MS  $m/z$  mode négatif (% abundance relative):** 285 (M-H, 100)

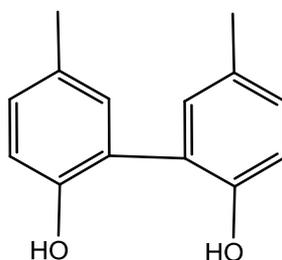
### *Purpurogalline*

La Purpurogalline a été préparée par oxydation du pyrogallol par l'iodate de sodium selon la littérature.<sup>3</sup>

**Numéro CAS :** [569-77-7].

### *Biscrésol (5,5'-Diméthylbiphényl-2,2'-diol)*

3.81 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MM=270.5 ; 14 mmol) dissous dans 100 mL d'eau sont ajoutés à du p-crésol (3.24 g ; MM=108 ; 30 mmol) dissous dans 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Une suspension colorée est obtenue et agitée 72 h à température ambiante. Une solution de NaOH à 10 % est ajoutée au mélange réactionnel jusqu'à pH= 9 (papier pH) et le milieu est agité 1 h supplémentaire. Le milieu est centrifugé, et la phase liquide est récupérée. Celle-ci est extraite avec du diéthyléther (2x100 mL). La phase aqueuse est ensuite traitée par une solution de HCl et extraite avec du diéthyléther (3x100 mL), un solide est ensuite récupéré par évaporation sous vide de la phase organique (0.86 g).



**2-1b**

**Numéro CAS :** [15519-73-0]

**Masse molaire :** 214 g/mol ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ )

**Rendement :** 27 %

**Aspect physique :** solide blanc

**Pf :** 153°C (lit : 148-150 °C).<sup>4</sup>

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)**  $\delta$  (ppm): 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.43 (s, 2H, OH), 6.92 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HAro}_{\text{OH}}$ ), 7.06 (d,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HAro}_{\text{Me}}$ ), 7.11 (dd,  $J = 8.0 \text{ et } 1.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{HAro}_{\text{Me}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta_c$  (ppm): 20.5, 116.5, 123.7, 130.3, 130.8, 131.6, 150.6.

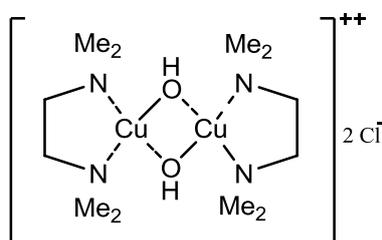
**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  :** 1066, 1628, 1406, 2897, 2983, 3410.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abondance relative):** 214 (M), 215 (M+H), 237 (M+Na).  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214 g/mol)

## Partie II : préparation des complexes du cuivre

### *Préparation du complexe CuCl(OH).TMEDA*

Le catalyseur CuCl(OH).TMEDA a été préparé selon la procédure de la littérature<sup>5</sup> de la manière suivante : un mélange de CuCl (8.2 g, MM=99,  $83 \cdot 10^{-3}$  mol) et de TMEDA (25 mL, MM=116,  $166 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 20 mL de méthanol à 95% a été agité sous atmosphère d'oxygène à température ambiante pendant 2 h. Le précipité qui a résulté, a été recueilli par filtration et lavé plusieurs fois à l'acétone. Le séchage sous vide a donné 16.3 g. d'une poudre de couleur violet foncé.



**Masse molaire :** 464 g/mol ( $C_{12}H_{34}Cl_2Cu_2N_4O_2$ ).

**Rendement :** 85%

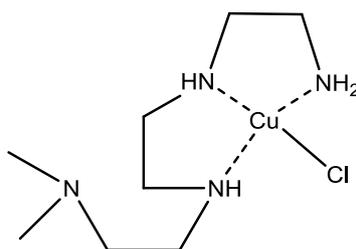
**Aspect physique :** poudre violette.

**Pf :** dec 137 °C.

**IR**  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 772, 808, 954, 1027, 1470, 3344.

### *Préparation du complexe Cu(I)/PEI*

Dans un ballon de 250 mL, du polyéthylénimine (PEI, 0.43 g, MM=1 300, 50% dans l'eau) est dissous dans 100 mL d'éthanol.  $5 \cdot 10^{-3}$  mol de CuCl (0.494 g ; MM=99) est ajouté. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique pendant 4 h à température ambiante. Après arrêt, un solide bleu se forme. La suspension bleue a été utilisée telle quelle dans les réactions suivantes de catalyse.



**Aspect physique :** suspension bleue.

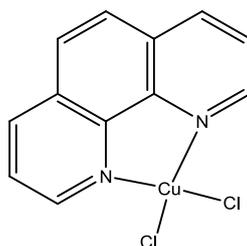
**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 879, 1045, 1087, 1380, 2885, 2974, 3332.

**Mode opératoire général C de synthèse des complexes  $\text{CuCl}(\text{phen})$ ,  
 $\text{CuCl}(\text{neocup})$  et  $\text{CuCl}(\text{bipy})$**

Dans un ballon de 100 mL,  $1 \cdot 10^{-2}$  mol de réactif est dissoute dans 25 mL d'éthanol. Une solution de  $\text{CuCl}_2$  (0.99 g ;  $\text{MM}=134.5$  ;  $7.3 \cdot 10^{-3}$  mol, 10 mL d'eau) est ajoutée. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à l'air pendant quelques min. Le catalyseur est obtenu sous forme d'un précipité vert, recueilli par filtration et plusieurs fois lavé à l'acétone.

**Préparation du complexe  $\text{CuCl}(\text{phen})$  à partir de 1,10-phénanthroline**

Le complexe  $\text{CuCl}(\text{phen})$  est obtenu en suivant le mode opératoire C en utilisant  $10^{-2}$  mol de 1,10-phénanthroline ( $\text{MM}=180$  ; 1.80 g). 1.58 g de composé est obtenu.



**Masse molaire :** 314,5 g/mol ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CuCl}_2\text{N}_2$ )

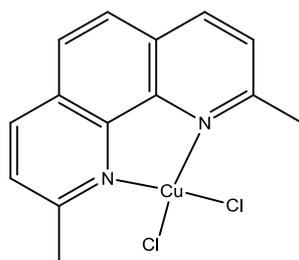
**Rendement :** 69 %

**Aspect physique :** poudre verte.

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 853, 1145, 1321, 1421, 1515, 1585, 1607, 1625, 3043.

**Préparation du complexe  $\text{CuCl}(\text{neocup})$  à partir de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline**

Le complexe  $\text{CuCl}(\text{neocup})$  est obtenu en suivant le mode opératoire C, en utilisant  $10^{-2}$  mol de néocuproïne ( $\text{MM}=208$  ; 2.17 g).



**Masse molaire :** 342.5 g/mol ( $C_{14}H_{12}Cl_2CuN_2$ ).

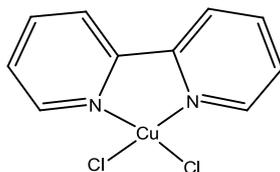
**Rendement :** 67%

**Aspect physique :** poudre verte.

**IR**  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 862, 1032, 1146, 1364, 1426, 1504, 1565, 1592, 1614.

### *Préparation du complexe $CuCl(bipy)$*

Le complexe  $CuCl(bipy)$  est obtenu en suivant le mode opératoire C, en utilisant  $10^{-2}$  mol de bipyridine (MM=156 ; 1.56 g). 0.85 g du composé attendu est obtenu.



**Masse molaire :** 290.5 g/mol ( $C_{10}H_8Cl_2CuN_2$ )

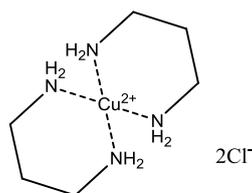
**Rendement :** 40 %

**Aspect physique :** poudre verte.

**IR**  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 773, 1024, 1116, 1154, 1245, 1316, 1435, 1472, 1567, 1601, 3035, 3108.

### *Préparation du complexe $CuCl_2$ - Bis(1,3-propanediamine)*

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant,  $10^{-2}$  mol de  $CuCl_2$  (MM=134.5; 1.34 g) sont mélangées avec 0.02 mol de 1,3-propanediamine anhydre (MM= 74 ; 1.5 g) dans 25 mL d'éthanol anhydre. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 15 min. Du diéthyléther anhydre est ensuite ajouté jusqu'à la formation d'un précipité bleu. Le complexe est isolé par filtration. (1.95 g).



**Masse molaire :** 211.5 g/mol  $C_6H_{20}CuN_4$

**Rendement :** 92 %

**Aspect physique :** poudre verte jaunâtre.

**IR**  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 709, 884, 918, 1037, 1168, 1405, 1587, 2876, 2942, 3134, 3228, 3443.

### *Préparation du complexe de fer $[Fe(DMF)_3Cl][FeCl_4]$*

A une solution de chlorure ferrique  $FeCl_3$  (MM=162,5 ;  $10^{-2}$  mol, 1,63 g) dans du diéthyléther (16 mL), est ajouté du DMF (MM=73 ; 0.015 mol, 1.10 g) sous agitation. Un précipité est obtenu et recristallisé dans un mélange de chlorure de méthylène et d'éthanol. Une poudre vert jaune est obtenue (2.5 g).

**Masse molaire :** 508.5 g/mol ( $C_9H_{21}Cl_5Fe_2N_3O_3$ ).

**Rendement :** 98 %

**Aspect physique :** poudre verte jaunâtre.

**IR**  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : 700, 1122, 1357, 1643.

## **Partie III : préparation de produits de départ :**

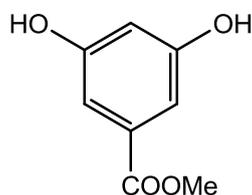
### *Estérification*

#### *Mode opératoire général A d'estérification*

Dans un bicol de 100 mL muni d'un réfrigérant, le réactif de départ est dissous dans du méthanol avec une goutte de DMF. Le mélange est refroidi et un équivalent de  $SOCl_2$  est ajouté par l'intermédiaire d'une ampoule à addition. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 1 h.

### *3,5-dihydroxybenzoate de méthyle*

Le 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle est obtenu en suivant le mode opératoire A, en utilisant  $3 \cdot 10^{-3}$  mol (0.462 g ; MM=154) d'acide 3,5-dihydroxybenzoïque dissous dans 23 mL de méthanol et et 1 équivalent de  $\text{SOCl}_2$  (MM=119 ;  $d=1.64$  ; 0.217 mL ; 1 eq.). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.48 mg) qui est récupérée après évaporation à sec du solvant.



2-11

**Numéro CAS :** [2150-44-9]

**Masse molaire :** 168 g/mol ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ )

**Aspect physique :** solide jaune

**Rendement :** 96%

**Pf :** 167-168°C, lit (168-171 °C).<sup>7</sup>

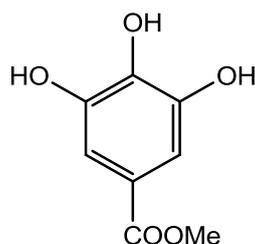
**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 400 MHz)**  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 3.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.14 (s, 1H,  $\text{HAr}_{\text{OH}}$ ), 6.78 (s, 2H,  $\text{HAr}_{\text{CO}}$ ), 9.64 (s, 2H, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_{\text{C}}$  ppm: 51.8, 106.9, 107.0, 131.1, 158.4, 166.1.

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 1102, 1161, 1305, 1486, 1600, 1688, 3229.

### ***3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle***

Le 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle est obtenu en suivant le mode opératoire A, en utilisant  $3 \cdot 10^{-3}$  mol (MM=170, 0.51 g) d'acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque dans 23 mL de méthanol, et et 1 équivalent de  $\text{SOCl}_2$  (0.217 mL). Le milieu réactionnel est ensuite évaporé à sec puis purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de (AcOEt/Cyclohexane: 1/1) comme éluant. Après évaporation des solvants, 0,24 g d'une poudre jaune est récupérée.



2-12

**Numéro CAS :** [99-24-1]

**Masse molaire :** 184 g/mol (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>)

**Rendement :** 43%

**Aspect physique :** solide jaune

**Pf :** 195°C (lit: 198-200°C).<sup>8</sup>

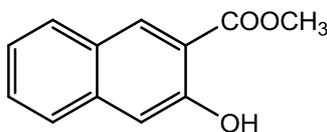
**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.92 (s, 2H, HAr), 9.25 (s, 3H, OH).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 52.1, 109.8, 121.2, 139.5, 146.2, 168.8.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 845, 1132, 1448, 1632, 1708, 3404.

### *3-hydroxy-2-naphtoate de méthyle*

Le composé 3-hydroxy-2-naphtoate de méthyle est obtenu en suivant le mode opératoire A, en utilisant 2.10<sup>-3</sup> mol (MM=188 ; 0.37 g) d'acide 3-hydroxy-2-naphtoïque dans 15 mL de méthanol, et et 1 équivalent (0.24 g) de SOCl<sub>2</sub>. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (0.37g) qui est récupérée après évaporation sous vide du solvant.



3-4

**Numéro CAS :** [883-99-8]

**Masse molaire :** 202 g/mol (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)

**Rendement :** 92 %

**Aspect physique :** solide jaune

**Pf :** 76°C (lit : 75-76°C).<sup>9</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.28 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H, HAr), 7.31 (m, 1H, HAr), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, HAr), 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, HAr), 7.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, HAr), 8.47 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, HAr), 10.18 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H, OH).

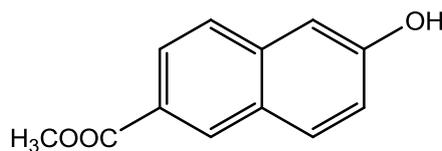
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 52.7, 111.7, 114.3, 124.0, 126.4, 127.1, 129.2, 129.3, 132.5, 138.0, 156.4, 170.4.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1144, 1216, 1273, 1464, 1660, 2772, 2966, 3398.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 203 (M+H, 70).

### *6-hydroxy-2-naphtoate de méthyle*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire A, en utilisant 2.10<sup>-3</sup> mol (MM=188 ; 0.37 g) d'acide 7-hydroxy-2-naphtoïque dans 15 mL de méthanol, et 1 équivalent (0.24 g) de SOCl<sub>2</sub>. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche (0.4 g), récupérée après évaporation sous vide du solvant.



3-5

**Numéro CAS :** [95901-05-6]

**Masse molaire :** 202 g/mol (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)

**Rendement :** 99 %

**Aspect physique :** solide blanc

**Pf :** 165 °C (lit : 168-170°C).<sup>10</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.15 (m, 2H, HAr), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, HAr), 7.82 (dd, *J* = 8.8 et 1.6 Hz, 1H, HAr), 7.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, HAr), 8.45 (s, 1H, HAr), 10.18 (s, 1H, OH).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 51.9, 108.7, 119.6, 123.6, 125.0, 126.4, 126.6, 130.5, 131.2, 137.1, 157.7, 166.5.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1103, 1129, 1213, 1274, 1606, 1693, 1722, 3200, 3500.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 225 (M+Na, 100). 427 (2M+Na, 50).

**ESI-TOF MS m/z mode négatif (% abondance relative) :** 201 (M-H, 100).

### *La synthèse des bisnaphthols:*

#### *Mode opératoire général B pour la préparation des bisnaphthols:*

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, une solution aqueuse de 10 mL d'acétate de sodium est mélangée avec une solution de réactif de départ dans 15 mL d'éthanol. Ensuite du formaldéhyde à 37% est ajouté. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1 heure, puis est refroidi à l'air libre et le produit est obtenu sous forme d'un précipité qui est récupéré par filtration sous vide.

#### *1,1'-méthylènedinaphthalén-2-ol*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire B, en utilisant 4.15 g d'acétate de sodium dissous dans 40 mL d'eau, 7.2 g (MM=144,  $50 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\beta$ -naphthol, 4.1 mL de formaldéhyde à 37% ( $41 \cdot 10^{-3}$  mol) et 60 mL d'éthanol. 3,15 g d'un solide sont obtenus.



3-17

**Numéro CAS :** [1096-84-0]

**Masse molaire :** 300 g/mol ( $C_{21}H_{16}O_2$ )

**Aspect physique :** fibres blanche.

**Rendement :** 42 %

**Pf** : 202°C (lit: 200-201 °C).<sup>11</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 4.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.12 (m, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, HAr), 7.56 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, HAr), 7.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, HAr), 8.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, HAr), 10.14 (s, 2H, OH).

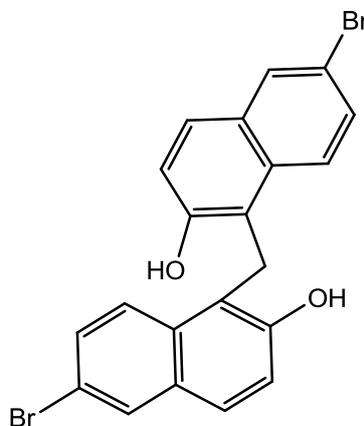
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 21.8, 117.1, 118.1, 119.6, 123.1, 123.3, 126.9, 128.9, 129.8, 133.5, 151.6.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1213, 1513, 1596, 1620, 3056, 3310.

**ESI-TOF MS m/z (% relative abundance)**: 301 (M+H, 15), 323 (M+Na, 23), 623 (2M+Na, 8).

### *1,1'-méthylènebis (6-bromonaphthalén-2-ol)*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire B, en utilisant 1.39 g d'acétate de sodium dissous dans 40 mL d'eau, 6.2 10<sup>-3</sup> mol de 6-bromonaphthalén-2-ol (MM=223, 1.39 g), 0.52 mL de formaldéhyde à 37% et 60 mL d'éthanol. Le mélange a été porté à reflux pendant 3 h. Après refroidissement, un précipité apparaît qui est filtré puis lavé au chloroforme. 1.2 g d'un solide est récupéré



3-18

**Numéro CAS** : [68828-46-6]

**Masse molaire** : 458 g/mol (C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

**Aspect physique** : solide blanc

**Rendement** : 84 %

**Pf** : 240°C (lit : 242 °C dec).<sup>12</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 4.63 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.25 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, HAr), 7.29 (dd, *J* = 9.2 et 2.0 Hz, 2H, HAr), 7.59 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, HAr), 7.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, HAr), 8.10 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, HAr), 10.97 (s, 2H, OH).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm 20.6, 114.8, 119.7, 119.8, 125.9, 126.9, 128.2, 129.5, 129.8, 132.3, 153.5.

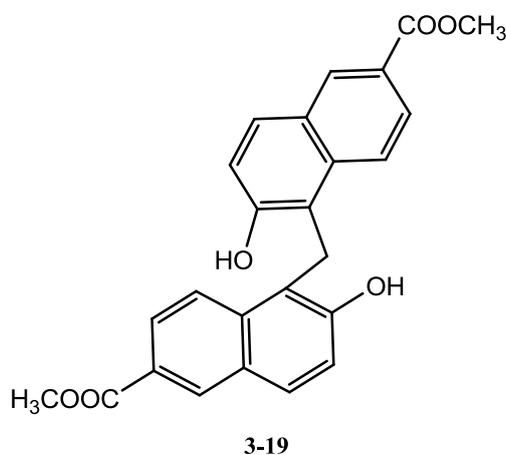
**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 876, 995, 1225, 1255, 1503, 1590, 3313.

**ESI-TOF MS mode négatif m/z (% abondance relative):** 455, 457, 459 (M-H, 50, 100, 50), 279, 281 (M-Br, 58, 55).

**Masse exacte (ESI-TOF) :** pour C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>, calculée 454.9282, obtenue 454.9301.

### *8,8'-méthylènebis(7-hydroxy-2-naphtoate) de diméthyle*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire B, en utilisant 0.062 g d'acétate de sodium, 0.75.10<sup>-3</sup> mol (MM=202 ; 0.152 g) de 7-hydroxy-2-naphtoate de méthyle et 0.05 mL de formaldéhyde à 37% (0.5 10<sup>-3</sup> mol). 93 mg d'un solide blanc sont obtenus



**Masse molaire :** 416 g/mol (C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>)

**Aspect physique :** solide blanc

**Rendement :** 59%

**Pf :** 288 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.69 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, HAr), 7.64 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, HAr), 7.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, HAr), 8.22 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, HAr), 8.35 (s, 2H, HAr), 10.74 (s, 2H, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_{\text{c}}$  ppm: 31.2, 52.3, 119.6, 119.8, 123.4, 123.9, 124.4, 127.7, 129.9, 131.4, 136.5, 154.7, 166.8.

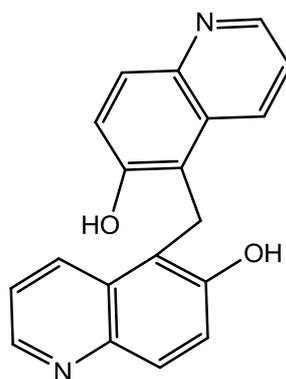
**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 807, 975, 1008, 1115, 1203, 1248, 1304, 1356, 1427, 1481, 1648, 1689, 3405.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abondance relative) :** 439 ( $\text{M}+\text{Na}$ , 100)

**Masse exacte (ESI-TOF) :** pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , calculée 415.1182, obtenue 415.1166.

### ***5,5'-méthylènediquinolin-6-ol***

Le composé 5,5'-méthylènediquinolin-6-ol est obtenu en suivant le mode opératoire B, en utilisant 0.25 g d'acétate de sodium, 0.45 g ( $\text{MM} = 145$ ,  $3.1 \cdot 10^{-3}$  mol) de quinolin-6-ol et 0.25 mL de formaldéhyde 37% ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol). 280 mg de solide sont obtenus.



3-20

**Numéro CAS :** [10529-30-3]

**Masse molaire :** 302 g/mol ( $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ )

**Aspect physique :** solide marron clair

**Rendement :** 61%

**Pf :** 339°C (lit : 343-344 °C).<sup>13</sup>

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 400 MHz)**  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 4.65 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.24 (dd,  $J = 8.4$  et  $4.4$  Hz, 2H,  $\text{HArCHCHN}$ ), 7.47 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{HAr}$ ), 7.73 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{HAr}$ ), 8.53 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H,  $\text{HArCHN}$ ), 8.57 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{HArCHCHCHN}$ ), 10.61 (s, 2H, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_{\text{c}}$  ppm: 20.0, 118.9, 120.5, 121.4, 128.4, 128.6, 131.4, 143.3, 146.3, 151.8.

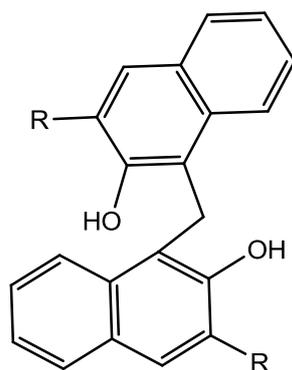
**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 1001, 1269, 1302, 1398, 1461, 1505, 3237.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 303 (M+H, 100)

**ESI-TOF mode négatif MS m/z (% abondance relative):** 301 (M-H, 100).

***4,4'-méthylènebis(N-benzyl-3-hydroxy-2-naphtamide)***

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire B, en utilisant 0.25 g d'acétate de sodium,  $0.25 \cdot 10^{-3}$  mol (MM=277, 0.069 g) de N-benzyl-3-hydroxy-2-naphtamide et 0.2 mL de formaldéhyde 37% (d=0,8, MM = 30 ;  $2 \cdot 10^{-3}$  mol). 49 mg d'une poudre jaune sont obtenus.



**3-21** R=CONHCH<sub>2</sub>Ph

**Masse molaire :** 566 g/mol (C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

**Aspect physique :** solide jaune

**Rendement :** 69 %

**Pf :** 263 °C

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 4.61 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N), 4.76 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.20 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, HAr), 7.21-7.41 (m, 12H, HAr), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Har), 8.49 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Har), 9.84 (s, 2H, NH), 13.45 (s, 2H, OH).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 30.2, 42.3, 115.3, 120.5, 122.9, 126.0, 126.7, 127.1 (2C), 127.8, 128.1 (2C), 129.1, 134.8, 138.2, 153.2, 169.7.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1218, 1297, 1456, 1523, 1693, 3298.

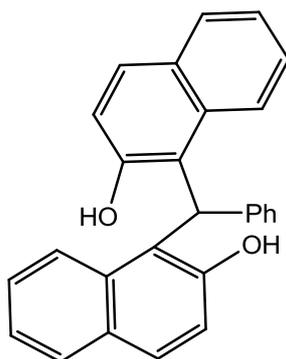
**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 589 (M+Na, 80)

**ESI-TOF mode négatif MS m/z (% abondance relative):** 565 (M-H, 100)

**Masse exacte (ESI-TOF) :** pour C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na, calculée 589.2103, obtenue 589.2117

### *1,1'-(phénylméthylène)dinaphtalèn-2-ol*

47.1 mmol de 2-naphtol (MM=144, 6.8 g) sont dissous dans 15 mL d'éthanol, et 1 mL de benzaldéhyde (MM=106, 9.4 mmol) a été ajouté au mélange réactionnel avec 0.13 mL d'acide triflique (MM=150, 1.5 mmol). Le mélange est chauffé à 60°C pendant 24 h. Après refroidissement de la solution à température ambiante, un solide est récupéré par filtration et il est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de (AcOEt/Cyclohexane:1/4) comme éluant. 4.87g d'une poudre blanche est obtenue.



3-22

**Masse molaire :** 376 g/mol (C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)

**Aspect physique :** solide blanc

**Rendement :** 55%.

**Pf :** 202°C (lit : 199-200°C).<sup>14</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 6.72 (s, 1H, CH), 6.97 (t, J = 8.0 Hz, 1H, HAr), 7.14 (t, J = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.46 (t, J = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.63 (m, 4H), 7.93 (d, J = 8.0 Hz, 4H, HAr), 8.69 (d, J = 8.0 Hz, 2H, HAr).

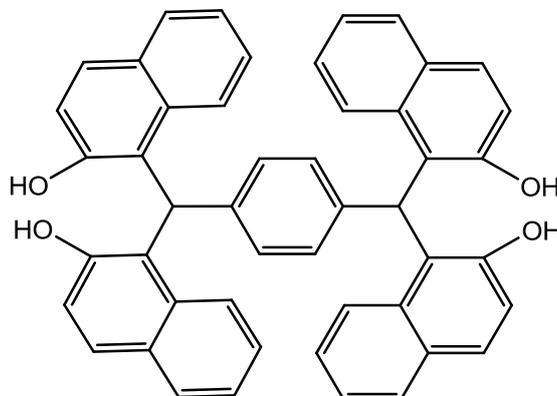
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 37.0, 117.9, 118.1, 123.9, 125.0, 126.7, 127.4, 128.4, 128.8, 129.1, 129.5, 131.1, 131.4, 146.0, 148.4.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 827, 94, 1244, 1252, 1403, 1457, 1592, 3022.

### *1,1',1'',1'''-(1,4-phénylènebis(méthanetriyl))tétranaphtalèn-2-ol*

44.4 mmol de 2-naphtol (MM=144, 6.4 g, 6 eq) sont dissous dans 15 mL d'éthanol. 7.4 mmol de téréphthalaldéhyde (MM=134, 1 g, 1 eq) sont ajoutées au mélange réactionnel avec 0.1 mL d'acide triflique (MM=150, 1.1 mmol). Le

mélange est chauffé à 60°C pendant 24 h. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide et le produit est obtenu sous forme d'un précipité blanc qui est récupéré par filtration sous vide et lavé avec l'acétate d'éthyle (4 g).



3-23

**Masse molaire :** 674 g/mol ( $C_{48}H_{34}O_4$ )

**Aspect physique :** solide blanc

**Rendement :** 80 %

**Pf :** 214°C (lit 217-218°C).<sup>15</sup>

**RMN  $^1H$  (DMSO, 400 MHz)**  $\delta_H$  ppm: 6.88 (s, 4H, HAr central), 7.04 (s, 2H,  $2 \times CH_2$ ), 7.12-7.25 (m, 12H, HAr), 7.65-7.73 (m, 8H, HAr), 8.13 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, HAr), 9.51 (s, 4H, OH).

**RMN  $^{13}C$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_c$  ppm : 41.5, 119.4, 120.9, 122.5, 124.5, 126.2, 128.3, 128.8, 129.1, 134.6, 140.7, 153.2.

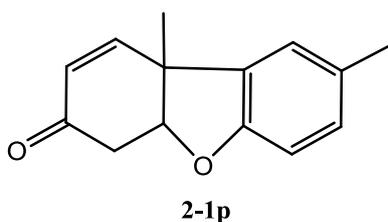
**IR  $v_{max}$   $cm^{-1}$ :** 1164, 1455, 1631, 2972, 3332.

## Partie IV : Méthodes d'oxydation

### Produits d'oxydation des phénols

#### *Cétone de Pummerer*

Dans un erlenmeyer de 50 mL,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de p-crésol (MM=108; 0.108 g) est dissoute dans 25 mL d'acétonitrile/eau (5/1) auquel on ajoute le catalyseur  $CuCl(OH)(TMEDA)$  (10 mg). Le milieu tout d'abord vert clair, devient marron après 24 h d'agitation à température ambiante. Il est ensuite traité avec HCl dilué et extrait au diéther (3x20 mL). La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée puis évaporée.



Masse molaire : 214 g /mol (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>).

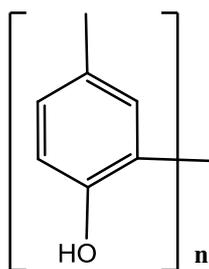
Rendement : 27%

### Mode opératoire général D

Dans un erlenmeyer de 100 mL, le réactif de départ et le catalyseur sont dissous dans 25 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante. Il est ensuite traité avec HCl dilué (20 mL, 2M) et extrait au diéthylique (3x30 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée. Le produit final est récupéré après évaporation du solvant organique.

### Oxydation du p-crésol

Le polyphénol est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 10<sup>-2</sup> mol de p-crésol (MM= 107, 1.08 g) et de CuClOH(TMEDA) (10 mol%). Le milieu est agité pendant 5 jours.



**2-1m**

**Rendement global : 71%**

**Aspect physique :** liquide marron visqueux.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.72 (d, 1H, HAr), 7.03 (d, 2H, HAr).

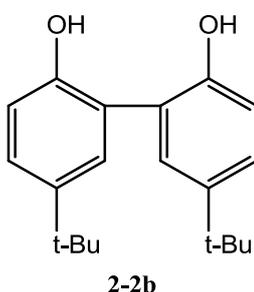
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 20.53, 115.3, 129.9, 130.1, 153.3.

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1104, 1211, 1512, 1598, 1613, 1671, 1334, 1366, 2920, 3024, 3290.

**ESI-TOF MS**  $m/z$  (% **abondance relative**): 215 (n=2), 321 (n=3), 427 (n=4), 533 (n=5).

### *5,5'-di-tert-butylbiphényl-2,2'-diol*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 4-tert-butylphénol (MM=150, 0.3 g) et de  $\text{CuCl}(\text{OH})\text{TMEDA}$  (5mg). 0.19 g d'un solide est obtenu.



**Numéro CAS** : [22385-96-2]

**Masse molaire** : 298 g/mol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ).

**Rendement** : 63%

**Aspect physique** : solide vert.

**Pf** : 202 °C (lit : 208°C).<sup>16</sup>

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  ppm : 1.31 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 5.45 (s, 2H, OH), 6.81 (s, 2H, HAr), 6.83 (s, 2H, HAr), 7.55 (s, 2H, HAr).

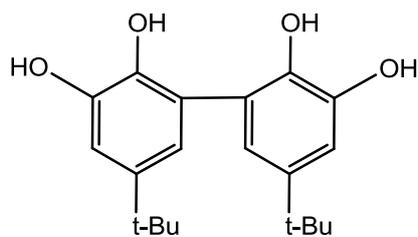
**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  ppm: 31.6, 34.1, 114.9, 115.0, 126.5, 126.6, 143.6, 153.0.

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  1235, 1361, 1512, 1598, 2960, 3234

**ESI-TOF MS**  $m/z$  (% **abondance relative**): 321 (M+Na, 13).

### *5,5'-di-tert-butylbiphényl-2,2',3,3'-tetraol*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 4-tert-butylbenzène-1,2-diol (MM=166, 0.332 g) et de  $\text{CuClOH}$  (TMEDA) (5 mg). Le milieu est agité pendant 5 jours. Après traitement, 223 mg de solide pulvérulent sont obtenus.



2-3b

**Numéro CAS :** [1991-57-7]

**Masse molaire :** 330 g/mol (C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>)

**Rendement :** 67%

**Aspect physique :** solide marron.

**Pf :** 186 °C (lit : 180-185°C).<sup>17</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 1.19 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 6.62 (s, 2H, HAr), 6.75 (s, 2H, HAr), 8.60 (s, 4H, OH).

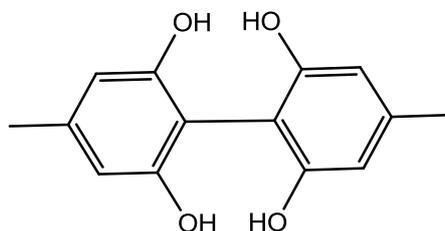
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 31.8, 34.1, 113.4, 115.5, 116.1, 142.2, 143.2, 145.0

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1190, 1279, 1509, 1599, 2956, 3343.

**ESI-TOF mode négatif MS m/z (% abondance relative):** 329 (M-H, 100).

### *4,4'-diméthylbiphényl-2,2',6,6'-tétraol*

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 2 10<sup>-3</sup> mol d'orcinol (MM=124, 248 mg) et de CuClOH (TMEDA) (12 mg). Le milieu est agité pendant 5 jours. Après traitement, 197 mg de solide sont obtenus.



2-4b

**Numéro CAS :** [14845-75-1]

**Masse molaire :** 246 g/mol (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)

**Rendement :** 80%

**Aspect physique :** solide gris.

**Pf** : 188°C (lit : 200-201°C).<sup>18</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 2.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6,02 (s, 4H, CH), 9,06 (s, 4H, OH).

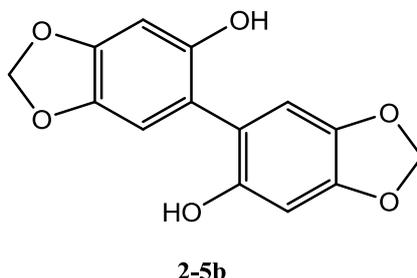
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 21.6, 100.1, 107.5, 139.6, 158.6.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1142, 1330, 1470, 1594, 3282.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative)**: 245 (M-H, 100).

### *5,5'-dibenzo[d][1,3]dioxole-6,6'-diol*

Dans un erlenmeyer de 50 mL, 1 10<sup>-3</sup> mol de sésamol (MM=138, 69 mg) est dissoute dans 10 mL d'un solvant auquel on ajoute le catalyseur CuCl(OH)TMEDA (5 mg). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 96h. Il est ensuite traité avec HCl dilué (10 mL, 2M) et extrait au diéthyléther (3x 20 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée. (131mg).



**Numéro CAS** : [69276-88-6]

**Masse molaire** : 274 g/mol (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>).

**Rendement** : 48 %

**Aspect physique** : solide marron.

**Pf** : 196°C, (lit : 202-203°C).<sup>19</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 5.29 (s, 2H, OH), 6.00 (d, *J*= 1.2Hz, 4H OCH<sub>2</sub>O), 6.55 (s, 2H, HAr), 6.84 (s, 2H, HAr).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 98.3, 98.7, 101.2, 101.5, 106.6, 108.1, 109.8.

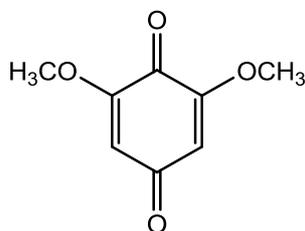
**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 821, 931, 1034, 1161, 1236, 1381, 1471, 1502, 1650, 1678, 2900.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 273 (M-H, 100).

**Masse exacte (ESI-TOF):** pour C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, calculée 273.0399, obtenue 273.0381.

### 2, 6-diméthoxycyclohexa-2,5-diène-1,4-dione

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, un mélange de 0.31 g de 2,6-diméthoxyphénol (MM=154 ; 2 10<sup>-3</sup> mol), 0.2 g de CuCl(OH)(TMEDA) et 0.19 g de NHPI a été dissous dans 25 mL d'acétonitrile, 2 mL d'eau ont été ajoutés pour améliorer la solubilité des catalyseurs. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 4 j, puis est refroidi à l'air libre et le produit est obtenu sous forme d'un précipité orange (309 mg), récupéré par filtration sous vide.



2-6c

**Numéro CAS :** [530-55-2]

**Masse molaire :** 168 g/mol (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).

**Rendement :** 92%

**Aspect physique :** aiguilles orange.

**Pf :** 253°C (lit : 250°C).<sup>20</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz) δ<sub>H</sub> ppm:** 3.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.03 (s, 2H, HAr).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz) δ<sub>C</sub> ppm:** 56.9, 107.5, 157.7, 176.6, 187.6.

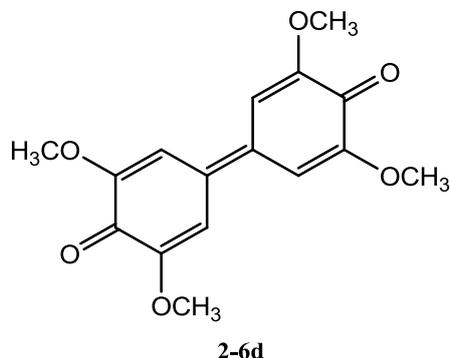
**IR ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 1141, 1456, 1593, 1720, 2841, 2941, 3379.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 169 (M+H, 100)

**Masse exacte (ESI-TOF):** pour C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>, calculée 169.0501, obtenue 169.0496.

**4-(3,5-diméthoxy-4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène)-2,6-diméthoxycyclohexa-2,5-diénone (coerulignon)**

Le coerulignon est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $4 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,6 diméthoxyphénol (MM=154, 616 mg) et 1.5 mL de la suspension PEI/Cu obtenue précédemment. 451 mg de solide sont récupérés.



**Numéro CAS :** [493-74-3]

**Masse molaire :** 304 g/mol ( $C_{16}H_{16}O_6$ ).

**Rendement :** 74 %

**Aspect physique :** solide orange.

**Pf :** 279 (lit : 284-285°C).<sup>21</sup>

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz)**  $\delta_H$  ppm: 3.85 (s, 12H,  $CH_3$ ). 5.98 (s, 4H, HAr).

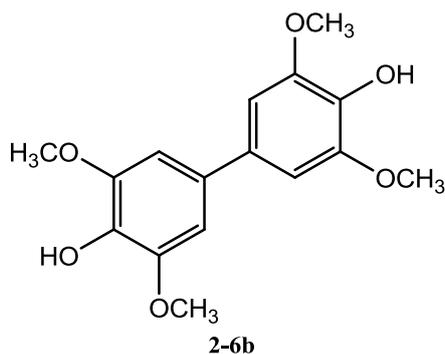
**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 MHz)**  $\delta_C$  ppm: 56.4, 105.1, 119.2, 135.0, 147.4.

**IR  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ :** 1113, 1267, 1557, 1610, 1625, 2990, 3013.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abondance relative):** 305 (M+H, 100), 327 (M+Na, 70), 631 (2M+Na, 13).

### 3,3',5,5'-tétraméthoxybiphenyl-4,4'-diol

Le 3,3',5,5'-tétraméthoxybiphenyl-4,4'-diol est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $4 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,6 diméthoxyphénol (MM=154, 616 mg) et 1.5 mL de la suspension PEI/Cu obtenue précédemment. 117 mg de solide sont récupérés.



**Numéro CAS :** [612-69-1]

**Masse molaire :** 306 g/mol (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>).

**Rendement :** 19 %

**Aspect physique :** solide rouge.

**Pf :** 193 °C (lit : 187-189°C).<sup>22</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.66 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). 5.95 (s, 4H, HAr), 9.40 (s, 2H, OH).

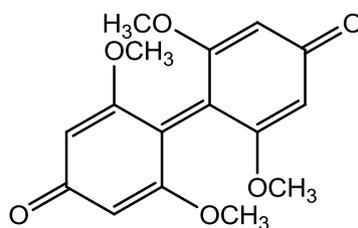
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 54.9, 91.5, 94.0, 159.2, 161.2.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 811, 1051, 1193, 1501, 1595, 2947, 3412.

**ESI-TOF MS** m/z (% **abondance relative**): 307 (M+H, 30).

#### 4-(2,6-diméthoxy-4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène)-3,5-diméthoxycyclohexa-2,5-diénone

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 2 10<sup>-3</sup> mol de 3,5-diméthoxyphénol (MM= 154 ; 0.312 g) et de CuCl(OH)TMEDA (5 mg). La solution passe. Après traitement, 233 mg de solide sont obtenus.



2-7d

**Masse molaire :** 306 g/mol (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>).

**Rendement :** 77 %

**Aspect physique :** solide marron.

**Pf :** 280 °C.

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm : 3.75 (s, 12H, 4 x OCH<sub>3</sub>), 5.97 (s, 4H, 4 x CH).

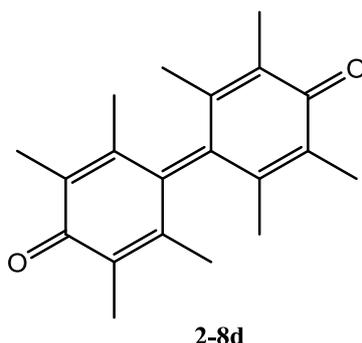
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm : 56.2, 106.8, 156.9, 176.3, 187.8

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1183, 1555, 1610, 1624, 2990, 3012.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 307 (M+H, 12), 329 (M+Na, 10)

**4-(2,3,5,6-tétraméthyl-4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène)-2,3,5,6-tétraméthylcyclohexa-2,5-diénone**

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 2 10<sup>-3</sup> mol de 2,3,5,6-tétraméthylphénol (MM= 150 ; 0.3 g) et 1.5 mL de la suspension PEI/Cu obtenue précédemment. (0.12g)



**Numéro CAS :** [29474-16-6]

**Masse molaire :** 296 g/mol (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 40%

**Aspect physique :** liquide jaune.

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm : 2.21 (s, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).

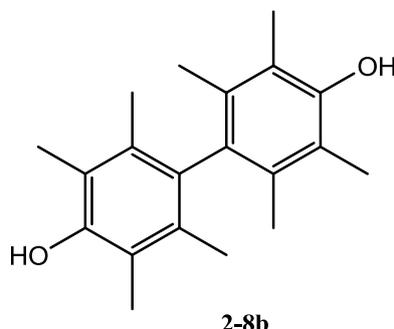
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 11.8, 19.9, 119.1, 123.7, 134.4, 151.9.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1080, 1218, 1453, 1632, 2923, 2957.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 297 (M+H, 75).

### 2,2',3,3',5,5',6,6'-octaméthylbiphényl-4,4'-diol

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,3,5,6-tétraméthylphénol (MM= 150 ; 0.3 g) et de CuCl(OH)TMEDA (5 mg). Après traitement, 44 mg de composé **2-8b** sont obtenus.



**Numéro CAS :** [139978-33-9].

**Masse molaire :** 298 g/mol ( $C_{20}H_{26}O_2$ ).

**Rendement :** 15 %

**Aspect physique :** solide jaune.

**Pf :** 193 °C (lit : 205-207°C).<sup>23</sup>

**RMN  $^1H$  (DMSO, 400 MHz)**  $\delta_H$  ppm : 2.09 (s, 12H, 4 x  $CH_3$ ), 2.67 (s, 12H, 4 x  $CH_3$ ), 5.35 (s, 2H, OH).

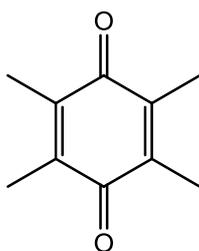
**RMN  $^{13}C$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_C$  ppm: 12.0, 19.4, 116.0, 121.7, 131.4, 145.9.

**IR  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ :** 1066, 1224, 1449, 1452, 1613, 2923, 3238.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 297 (M-H, 10)

### 2,3,5,6-tetramethylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione

Ce quinone est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,3,5,6-tétraméthylphénol (MM= 150 ; 0.3 g) et 1.5 mL de la suspension PEI/Cu obtenue précédemment. 98mg de composé sont obtenus.



2-8c

**Numéro CAS :** [527-17-3].

**Masse molaire :** 164 g/mol (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 60%

**Aspect physique :** liquide jaune.

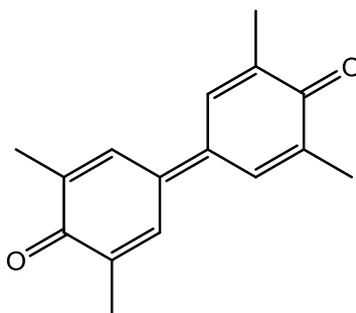
**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz) δ<sub>H</sub> ppm :** 2.01 (s, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz) δ<sub>C</sub> ppm:** 12.5, 140.5, 187.6.

**IR v<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** 1014, 1088, 1295, 1462, 1630, 1725, 2925.

#### **4-(3,5-diméthyl-4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène)-2,6-diméthylcyclohexa-2,5-diénone**

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 2 10<sup>-3</sup> mol de 2,6-diméthylphénol (MM=122 ; 0.244 g) et de CuCl(OH)TMEDA (5mg). La solution passe du vert clair au jaune clair après 19 heures d'agitation. Après traitement, 210 mg de solide sont obtenus.



2-9d

**Numéro CAS :** [4906-22-3]

**Masse molaire :** 240 g/mol (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 87%

**Aspect physique :** poudre jaune.

**Pf** : 206 °C (lit : 200-205°C).<sup>24</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 2.15 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.72 (s, 4H, CH).

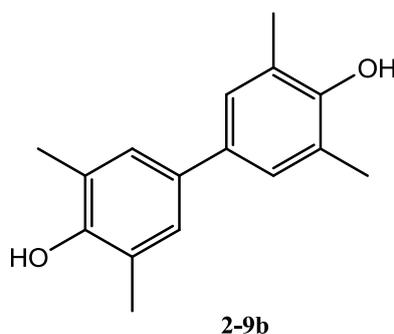
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 16.9, 131.4, 132.5, 135.5, 187.2.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1175, 1575, 1636, 2912.

**ESI-TOF MS** m/z (% **abondance relative**) : 241 (M+H, 100)

### 3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl-4,4'-diol

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant 2 10<sup>-3</sup> mol de 2,6-diméthylphénol (MM=122 ; 0.244 g) et de CuCl(OH)(TMEDA) (5mg). Après le traitement, 43 mg de composé souhaité sont obtenus.



**Numéro CAS** : [139978-33-9]

**Masse molaire** : 242 g/mol (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>):

**Rendement** : 18 %

**Aspect physique** : solide marron.

**Pf** : 219 °C (lit : 220-223).<sup>25</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 2.40 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.72 (s, 2H, OH), 7.37 (s, 4H, CH),

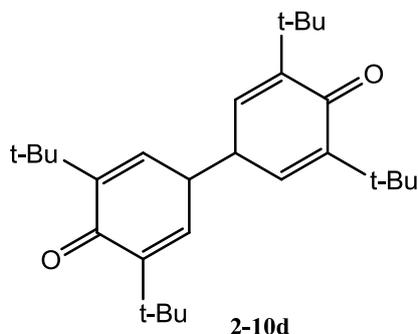
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 16.5, 123.7, 127.4, 133.9, 151.2.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 832, 1026, 1150, 1298, 1594, 2920, 3357.

**ESI-TOF MS** m/z (% **abondance relative**) : 242 (M+H, 20)

### 4-(3,5-ditert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène)-2,6-ditert-butylcyclohexa-2,5-diénone

Ce composé est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,6-di-tert-butylphénol (MM=206, 0.412 g) et de CuCl(OH)(TMEDA) (5 mg). Après traitement, 407 mg de solide sont obtenus.



**Numéro CAS :** [2455-14-3]

**Masse molaire :** 408 (C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>)

**Rendement :** 99 %

**Aspect physique :** poudre marron.

**Pf :** 249°C, (lit : 246°C).<sup>26</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ<sub>H</sub> ppm:** 1.35 (s, 36 H, CH<sub>3</sub>), 7.69 (s, 4H, CH).

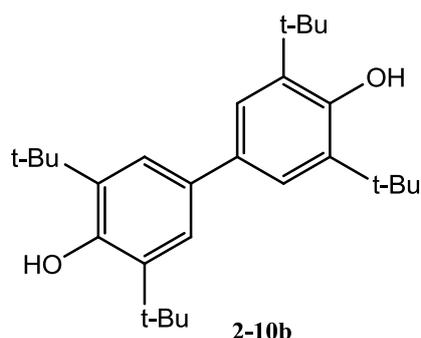
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ<sub>C</sub> ppm:** 29.6, 36.4, 126.2, 136.1, 150.6, 186.5.

**IR ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>:** ν 1040, 1089, 1260, 1360, 1457, 1481, 1566-1601, 2861, 2952.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 409 (M+H, 100).

### 3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl-4,4'-diol

Le 3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl-4,4'-diol est obtenu en suivant le mode opératoire D, en utilisant  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de 2,6-di-tert-butylphénol (MM=206, 0.412 g) et de CuCl(OH)(TMEDA) (5 mg), 407 mg de solide blanc sont obtenus.



**Numéro CAS :** [128-38-1]

**Masse molaire :** 410 (C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>)

**Rendement :** 88%

**Aspect physique :** solide blanc.

**Pf :** 183°C (lit :184-185°C).<sup>27</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 1.36 (s, 36 H, CH<sub>3</sub>), 5.30 (s, 2H, OH), 7.70 (s, 4H, HAr).

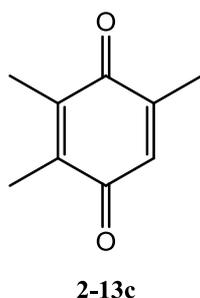
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 30.5, 34.5, 124.4, 134.1, 135.9, 153.0.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: ν 897, 1089, 1360, 1457, 1601, 2956, 3002.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative) :** 410 (M+H, 30).

### 2,3,5-triméthyl p-benzoquinone

La 2,3,5-triméthyl p-benzoquinone est obtenue en suivant le mode opératoire D, en utilisant 3.9 10<sup>-3</sup> mol de 2,3,5-triméthylhydroquinone (MM=154, 604 mg) et 1.5 mL de la suspension PEI/Cu obtenue précédemment. La solution obtenue est jaune clair après 6 jours d'agitation. Après traitement, 125 mg de solide sont obtenus.



**Numéro CAS :** [935-92-2]

**Masse molaire :** 150 g/mol (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement** : 21 %

**Aspect physique** : solide jaune.

**Pf** : 29 °C (lit : 32°C).<sup>28</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 1.87-1.92 (m, 9H, 3x CH<sub>3</sub>), 6.44 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, HAr),

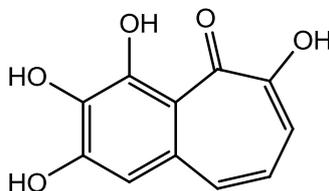
**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 11.9, 12.2, 15.7, 132.9, 140.5, 140.7, 145.2, 187.2, 187.6.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1191, 1260, 1316, 1371, 1615, 1643, 2923.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative)**: 151 (M+H, 20), 173 (M+Na, 15), 323 (2M+Na, 33).

### Purpurogalline

Dans un erlenmeyer de 50 mL, un mélange de pyrogallol (MM=126 ; 504 mg ; 4 10<sup>-3</sup> mol) et le catalyseur CuCl(OH)(TMEDA) (8mol%) sont dissous dans 20 mL d'éthanol. Ce mélange est soumis à une oxydation par agitation magnétique pendant quelques jours. Le solide est ensuite récupéré par filtration sous vide. (488mg).



2-14e

**Numéro CAS** : [569-77-7]

**Masse molaire** : 220 g/mol (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>).

**Rendement** : 43%

**Aspect physique** : solide marron.

**Pf**: 273 °C (lit : 272 °C).<sup>29</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 15.28 (s, 1H, OH), 10.55 (s, 1H, OH), 9.63 (s, 1H, OH), 7.33 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H, HAr), 7.06 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, HAr), 6.88 (s, 1H, HAr), 6.72 (dd, *J* = 11.4 et 9.6 Hz, 1H, HAr).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 110.1, 114.7, 116.3, 123.4, 132.8, 134.2, 134.5, 151.4, 151.6, 154.5, 182.1.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1239, 1361, 1486, 1520, 1621, 1780, 3375

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 219 (M-H, 35).

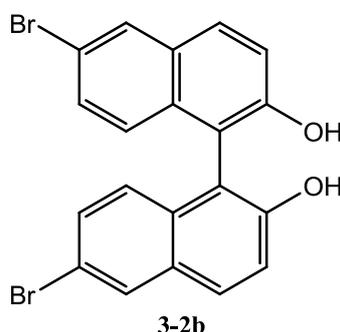
## **Partie V : Produits d'oxydation des naphthols et dérivés**

### **Mode opératoire général E**

Dans un erlenmeyer de 50 mL, le naphthol est dissous dans 20 mL d'éthanol puis le catalyseur est ajouté. Le mélange réactionnel est placé sous agitation. Un précipité apparaît et il est récupéré par filtration sous vide.

### **6,6'-dibromo-1,1'-binaphtyl-2,2'-diol:**

Dans un erlenmeyer de 250 mL, un mélange de  $6.7 \cdot 10^{-3}$  mol de 6-bromo-2-naphthol (MM=223, 1.5 g) et de CuCl(OH)(TMEDA) (15 mg) est dissous dans 50 mL de dichlorométhane. Ce mélange est soumis à une oxydation par agitation magnétique pendant 3 j. Une solution aqueuse de HCl dilué (quantité) est ajoutée et le milieu est extrait au diéthyléther (4 x 40 mL). La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. x mg d'une poudre jaune sont obtenus.



**Numéro CAS :** [13185-00-7]

**Masse molaire :** 444 g/mol (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 80%

**Aspect physique :** solide blanc.

**Pf :** 195 °C (lit : 200-202°C).<sup>30</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 7.12 (m, 4H, HAr), 7.48 (dd, *J* = 1.64 Hz et 8.8 Hz, 2H, HAr), 7.54 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, HAr), 7.64-7.67 (m, 2H, HAr), 7.92 (s, 2H, OH).

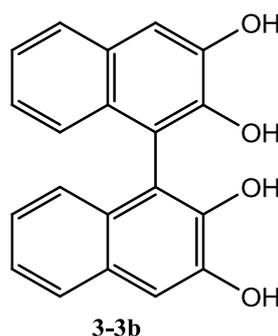
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 110.8, 118.1, 119.1, 126.0, 130.6, 130.7, 130.8, 131.0, 132.0, 153.1.

**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1169, 1315, 1490, 1584, 3466.

**ESI-TOF MS**  $m/z$  (% **abondance relative**): 443(M-H, 50).

### *1,1'-binaphtyl-2,2',3,3'-tétraol*

Ce composé est préparé selon le mode opératoire E, en utilisant  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol de naphthalène-2,3-diol (MM=160 ; 0.08 g) et du  $\text{CuCl(OH)TMEDA}$  (10 mg). Après 48 h d'agitation, un solide marron est récupéré. (106mg).



**Numéro CAS** : [39215-21-9]

**Masse molaire** : 318 g/mol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ).

**Rendement** : 67%.

**Aspect physique** : solide marron.

**Pf** : dec  $274 \text{ }^\circ\text{C}$  (lit :  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .<sup>31</sup>

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 400 MHz)**  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 7.32 (t,  $J = 8.0$  et  $8.0$  Hz, 2H, HAr), 7.52 (t,  $J = 8.0$  et  $8.0$  Hz, 4H, HAr), 7.73 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, HAr), 7.92 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, HAr), 8.45 (s, OH).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz)**  $\delta_{\text{C}}$  ppm: 109.1, 116.7, 123.1, 123.2, 124.7, 126.3, 129.0, 129.2, 145.3, 146.8.

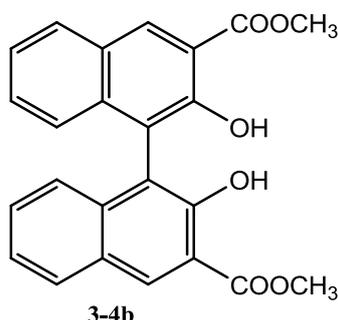
**IR**  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$ : 788, 874, 1146, 1217, 1281, 1394, 1465, 1515, 1651, 2970.

**ESI-TOF MS**  $m/z$  (% **abondance relative**): 317 (M-H, 100).

### **2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphtyl-3,3'-dicarboxylate de diméthyle**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire E, en utilisant 0.5 mmol de 3-hydroxy-2-naphtoate de méthyle (MM=202 ; 0.103 g) et 10 mg de  $\text{CuCl(OH)(TMEDA)}$ . Après 48 heures d'agitation, un composé jaune s'est

formé et il est récupéré par centrifugation. 0.85 g d'une poudre jaune est obtenue.



**Numéro CAS :** [47644-69-9]

**Masse molaire :** 402 g/mol (C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>).

**Rendement :** 85%

**Aspect physique :** poudre jaune.

**Pf :** 285°C (lit : 287 °C).<sup>32</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.97 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.28 (m, 2H, HAr), 7.44 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H, HAr), 7.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 8.43 (s, 2H), 10.83 (s, 2H, OH).

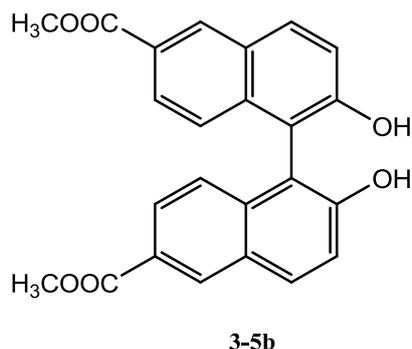
**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 53.4, 112.9, 114.9, 117.1, 124.4, 127.3, 130.0, 130.4, 132.9, 136.8, 153.5, 170.2.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1043, 1215, 1459, 1520, 1617, 3216.

**ESI-TOF MS** m/z (% **abondance relative**): 425 (M+Na, 100).

### **2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-6,6'-dicarboxylate de diméthyle**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire E, en utilisant 0.5 mmol de 3-hydroxy-2-naphtoate de méthyle (MM=202 ; 0.102 g) et 10 mg de CuCl(OH)(TMEDA). Après 48 h d'agitation, un composé jaune s'est formé et il est récupéré par centrifugation. 0.1g d'une poudre blanche est obtenue.



**Numéro CAS :** [47644-69-9]

**Masse molaire :** 402 g/mol (C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>).

**Rendement :** 99%

**Aspect physique :** poudre blanche.

**Pf :** 128 °C (lit : 128-130 °).<sup>33</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.16-7.19 (m, 4H, HAr), 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, HAr), 8.49 (s, 2H, OH).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ<sub>c</sub> ppm: 51.7, 108.4, 119.2, 123.1, 124.8, 126.2, 126.3, 130.3, 130.9, 136.7, 157.2, 166.1.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 755, 1122, 1357, 1428, 1485, 1641, 1681, 2942, 3197.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 425 (M+Na, 70).

### *Oxydation des méthylène-binaphtols et benzylidènebinaphtol.*

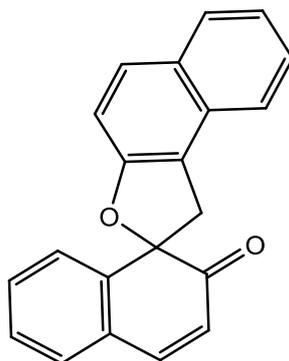
#### *Mode opératoire général F*

Dans un erlenmeyer de 50 mL, le réactif de départ est dissous dans 25 mL d'un solvant (choisi selon la solubilité du réactif) auquel est ajouté le catalyseur CuCl(OH)(TMEDA). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h.

#### **1'H,2H-spiro[naphtalene-1,2'-naphto[2,1-b]furan]-2-one**

Ce composé est obtenu selon le mode opératoire F, en utilisant 0.16 10<sup>-3</sup> mol de 1,1'-méthylènedinaphtalén-2-ol (MM=300; 0.05 g) dans 10 mL d'éthanol et 10 mg de catalyseur CuCl(OH)(TMEDA). Après agitation, l'éthanol est évaporé et le solide obtenu est traité avec HCl dilué et extrait au diéther (3 x 30 mL).

La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée donnant 41mg d'un solide marron clair.



3-17b

**Numéro CAS :** [65857-96-7]

**Masse molaire :** 298 g/mol ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ).

**Rendement :** 87%

**Aspect physique :** solide marron.

**Pf :** 168 °C (lit : 170-171°C).<sup>35</sup>

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)**  $\delta_{\text{H}}$  ppm: 3.51 (d,  $J=15.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03 (d,  $J=15.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.27 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 7.35-7.38 (m, 2H, HAr), 7.45-7.50 (m, 4H, HAr), 7.59-7.62 (m, 2H, HAr), 7.82 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H, HAr), 7.94 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H, HAr).

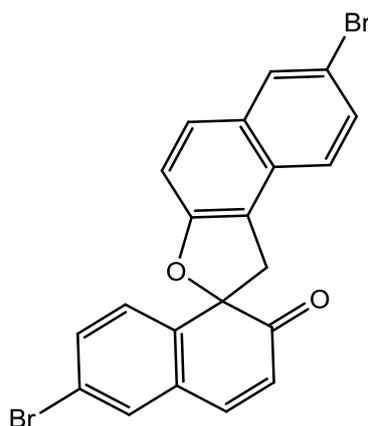
**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)**  $\delta_{\text{C}}$  ppm: 42.5, 89.2, 112.1, 116.0, 123.3, 123.7, 123.8, 125.9, 127.5, 129.1, 129.2, 129.5, 129.7, 130.1, 130.4, 130.8, 131.3, 143.1, 146.3, 157.7, 197.6.

**IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ :** 1018, 1164, 1206, 1247, 1376, 1463, 1519, 1631, **1678**.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abondance relative):** 321 ( $\text{M}+\text{Na}$ , 100), 619 ( $2\text{M}+\text{Na}$ , 15)

### ***6,7'-dibromo-1'H,2H-spiro[naphthaène-1,2'-naphto[2,1-b]furan]-2-one***

Ce composé est obtenu selon le mode opératoire E, en utilisant  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol de 1,1'-méthylènebis(6-bromonaphthalén-2-ol) (MM= 458; 0.229g) dans 25 mL d'éthanol et 10 mg de  $\text{CuCl}(\text{OH})(\text{TMEDA})$ . Après agitation, 0.17g d'une poudre jaune est séparée par centrifugation.



3-18b

**Numéro CAS :** [92616-80-3]

**Masse molaire :** 453 g/mol (C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 74%

**Aspect physique :** solide jaune.

**Pf :** 205°C, (lit : 198-200°C).<sup>36</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 500 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.53 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.33 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 10.0 et 10.0 Hz, 2H, HAr), 7.54 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, HAr), 7.62 (t, *J* = 10.0 et 10.0 Hz, 2H, HAr), 7.79 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, HAr), 7.90 (m, 2H, HAr), 8.23 (s, 1H, HAr).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 125 MHz)** δ<sub>C</sub> ppm: 42.0, 89.0, 113.3, 116.5, 116.6, 122.5, 124.9, 125.7, 128.1, 129.3, 129.5, 130.3, 130.8, 130.9, 131.4, 132.6, 133.7, 141.7, 144.7, 157.9, 196.7.

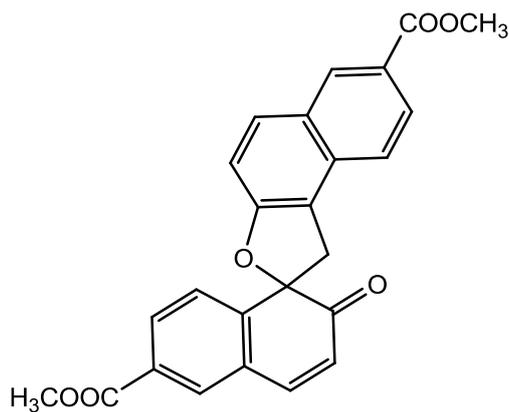
**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 956, 1005, 1242, 1462, 1511, 1694.

**ESI-TOF MS m/z (% abondance relative):** 454 (M+H, 10).

**Masse exacte (ESI-TOF) :** pour C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, calculée 454.9282, obtenue 454.9301.

***2-oxo-1'H,2H-spiro[naphtalène-1,2'-naphto[2,1-b]furan]-7,8'-dicarboxylate de diméthyle***

Ce composé est obtenu selon le mode opératoire F, en utilisant 0.12 10<sup>-3</sup> mol de 8,8'-méthylènebis(7-hydroxy)-2-naphtoate de diméthyle (MM=416; 0.05 g) dans l'acétonitrile, avec 10 mg de CuCl(OH)(TMEDA). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche, récupérée par filtration sous vide.



3-19b

**Masse molaire :** 414 g/mol ( $C_{25}H_{18}O_6$ ).

**Rendement :** 92%

**Aspect physique :** produit blanc

**Pf :** 193°C.

**RMN  $^1H$  (DMSO, 500 MHz)**  $\delta_H$  ppm: 3.51 (d,  $J= 15.0$  Hz, 1H,  $CH_2$ ), 3.87 (d,  $J= 10.0$  Hz, 6H,  $2 \times CH_3$ ), 4.08 (d,  $J= 15.00$  Hz, 1H,  $CH_2$ ), 6.33 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 7.47 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 7.59 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 7.64 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 7.93 (m, 2H, HAr), 7.98 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 8.12 (d,  $J= 10.0$  Hz, 1H, HAr), 8.17 (s, 1H), 8.63 (s, 1H).

**RMN  $^{13}C$  (DMSO, 125 MHz)**  $\delta_H$  ppm: 42.1, 52.6, 52.9, 89.6, 113.2, 116.4, 123.9, 124.5, 124.8, 126.4, 126.5, 128.8, 129.7, 130.8, 130.9, 131.7, 131.9, 132.3, 132.9, 145.5, 147.1, 159.7, 165.8, 166.8, 196.5.

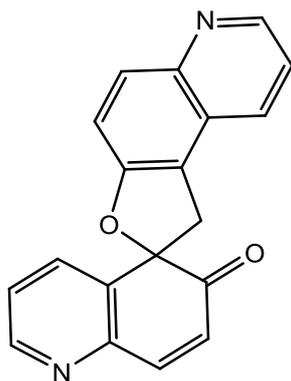
**IR  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ :** 1102, 1198, 1239, 1283, 1436, 1470, 1627, 1713.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abondance relative) :** 415 (M+H, 100)

**Masse exacte (ESI-TOF) :** pour  $C_{25}H_{18}O_6$ , calculée 415.1182, obtenue 415.1201.

***1H,6'H-spiro[furo[3,2-f]quinoline-2,5'-quinolin]-6-one***

Ce composé est préparé selon le mode opératoire F en utilisant  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol de 5,5'-méthylènediquinolin-6-ol (MM=302; 0.15 g) dans 25 mL d'acétonitrile et 10 mg de  $CuCl(OH)(TMEDA)$ . Une poudre marron clair est récupérée par filtration et lavée avec du THF donnant 40mg du composé attendu.



3-20b

**Numéro CAS :** [134330-24-8]

**Masse molaire :** 300 g/mol (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Rendement :** 53 %

**Aspect physique :** solide jaune.

**Pf :** dec 302°C.

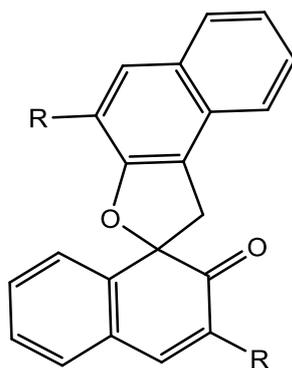
**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 400 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.63 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.52 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, HAr), 7.44 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, HAr), 7.57 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, HAr), 7.76 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, HAr), 7.86 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, HAr), 7.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, HAr), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, HAr), 8.65 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, HAr), 8.76 (s, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 100MHz)** δ<sub>H</sub> ppm:

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 806, 1090, 1203, 1257, 1360, 1428, 1581, 1633, 1681.

*N<sup>3</sup>,N<sup>4</sup>-dibenzyl-2-oxo-1'H,2H-spiro[naphthalene-1,2'-naphtho[2,1-b]furan]-3,4'-dicarboxamide*

Ce composé a été obtenu suivant le mode opératoire F en utilisant 0.02.10<sup>-3</sup> mol de 4'-méthylènebis(N-benzyl-3-hydroxy-2-naphtamide) (MM=566 ; 0.013 g) dans l'acétonitrile et 4 mg de CuCl(OH)(TMEDA). Le produit (11 mg) est obtenu sous forme d'une poudre jaune récupérée par filtration sous vide.



**3-21b** R=CONHCH<sub>2</sub>Ph

Masse molaire : 564 g/mol (C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Rendement : 99 %

Aspect physique : solide jaune.

Pf : 244°C.

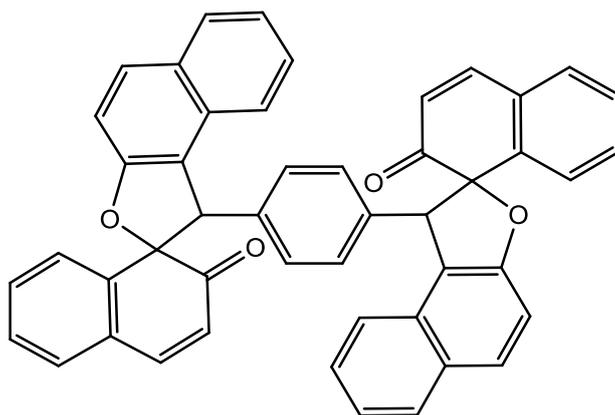
**RMN<sup>1</sup>H (DMSO, 500 MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 3.47 (d, *J*=15.0Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.03 (d, *J*=15.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.40-4.60 (m, 2H, , CH<sub>2</sub>), 4.60-4.75 (m, 2H, , CH<sub>2</sub>), 7.12-7.23 (m, 5H, HAr), 7.25 (d, *J* =10.0 Hz, 1H, HAr), 7.33 (t, *J* = 5.0 et 5.0 Hz, Hz, 1H, HAr), 7.35 (d, *J*=10.0 Hz, 1H, HAr), 7.39-7.49 (m, 4H, HAr), 7.54 (d, *J*=10.0 Hz, 1H, HAr), 7.91 (d, *J*=10.0 Hz, 1H, HAr), 8.02 (s, 1H, NH), 8.58 (s, 1H, NH), 8.63 (s, 1H), 8.66 (s, 1H).

**RMN<sup>13</sup>C (DMSO, 125MHz)** δ<sub>H</sub> ppm: 42.4, 43.6, 43.9, 76.7, 91.8, 115.8, 117.3, 122.4, 123.9, 124.7, 125.2, 127.2 (2C), 127.3, 127.5, 127.9, 128.6, 128.7, 129.0, 129.7, 130.4, 132.0, 132.4, 132.9, 133.0, 137.7, 138.5, 143.4, 152.4, 154.2, 162.7, 164.0, 197.9.

**IR** ν<sub>max</sub> cm<sup>-1</sup>: 1200, 1280, 1469, 1620, 1675, 1707.

### Oxydation de 1,1',1'',1'''-(1,4-phénylènebis(méthanetriyl))tétranaphtalén-2-ol

Le composé **3-23b** a été obtenu suivant le mode opératoire F en utilisant 10<sup>-3</sup> mol de 1,1',1'',1'''-(1,4-phénylènebis(méthanetriyl))tétranaphtalén-2-ol (MM=674 ; 0.674 g) dans l'acétonitrile et 10 mg de CuCl(OH)TMEDA. Le produit (596 mg) est obtenu sous forme d'une poudre jaune récupérée par filtration sous vide.



3-23b

Masse molaire : 670 g/mol ( $C_{48}H_{30}O_4$ ).

Rendement : 89%

Aspect physique : solide jaune.

Pf : 183°C.

**RMN  $^1H$  (DMSO, 400 MHz)  $\delta_H$  ppm:**

**RMN  $^{13}C$  (DMSO, 100 MHz)  $\delta_C$  ppm:** 62.9, 111.4, 117.1, 122.2, 122.9, 124.4, 126.3, 126.5, 128.7, 128.9, 129.5, 129.6, 129.6, 130.2, 130.6, 130.7, 137.1, 142.5, 142.6, 143.6, 157.7, 157.9, 197.2, 197.6.

**IR  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ :** 806, 1024, 1239, 1250, 1463, 1518, 1592, 1678.

**ESI-TOF MS  $m/z$  (% abundance relative):** 693 (M+Na, 100)

**Masse exacte (ESI-TOF):** pour  $C_{48}H_{30}O_4$ , calculée 693.2042, obtenue 693.2049.

## Références

- <sup>1</sup>Chen, C. L.; Connors, W. J., *J. Org. Chem.* **39**, 3877 (1974).
- <sup>2</sup>Villemin, D.; Sauvaget, F., *Synlett.* 435 (1994).
- <sup>3</sup>Ivans, T. W; Dehn, W. M.; Am, J., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3647 (1930).
- <sup>4</sup>Jiang, J. A.; Chen, C.; Huang, J. G.; Liu, H. W.; Cao, S.; Ji, Y. F., *Green Chem.* **16**, 1248 (2014).
- <sup>5</sup>Noji, M.; Nakajima, M ; Koga K., *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7983 (1994).
- <sup>6</sup>Wenhua, U.; Iwasa, K.; Tokuda, H.; Kashihara, A.; Mitani, Y.; Hasegawa, T.; Nishiyama, Y.; Moriyasu, M.; Nishino, H.; Hanaoka, M.; Mukai, C.; Takeda, K., *Phytochemistry*, **67**, 70 (2006).
- <sup>7</sup>Carta, F.; Vullo, D.; Maresca, A.; Scozzafava, A.; Supuran, C. T. ; *Bioorg. Med. Chem.* **21**, 1564 (2013).
- <sup>8</sup> Khan, A.; Gul, C., *Chem.Nat. Comp.* **44**, 95 (2008).
- <sup>9</sup>Caboni, L.; Egan, B.; Kelly, B.; Blanco, F.; Fayne, D.; Meegan, M. J.; Lloyd, D. G., *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 2116 (2013).
- <sup>10</sup>Ke, H.; Chen, X.; Zou, G., *J. Org. Chem.* **79**, 7132 (2014).
- <sup>11</sup> Hon, Y. Son.; Chou, Y. Y; Wu, I. C., *Synthetic Communications.* 34, 2253 (2004).
- <sup>12</sup> Shearing, E. A, Samuel, S., *J. Chem. Soc.* 1931 (1937).
- <sup>13</sup> Jayaram, S. K.; Kasturi, T. R., *Ind. J. Chem. Sect. B: Org. Chem Inc. Med. Chem.* **30**, 385 (1991).
- <sup>14</sup> Bennett, D. J.; Dean, F. M.; Herbin, G. A.; Matkin, D. A.; Price, A. W.; Robinson, M. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 1978 (1980).
- <sup>15</sup>Ohishi, T.; Kojima, T.; Matsuoka, T.; Shiro, M.; Kotsuki, H., *Tetrahedron Lett.* **42**, 2493 (2001).
- <sup>16</sup>Kaeding, W. W., *J. Org. Chem.* **28**, 1063 (1963).
- <sup>17</sup>Hewgill, F. R.; Kennedy, B. R.; Kilpin, D., *J. Chem. Soc.*, 2904 (1965).
- <sup>18</sup>Musso, H.; Beecken, H., *Chem. Ber.* **92**, 1416 (1959).

- <sup>19</sup>Sartori, G.; Maggi, R.; Bigi, F.; Arienti, A.; Casnati, G.; Bocelli, G.; Mori, G., *Tetrahedron*. **48**, 9483 (1992).
- <sup>20</sup>Dohi, T.; Nakae, T.; Takenaga, N.; Uchiyama, T.; Fukushima, K. I.; Fujioka, H.; Kita, Y., *Synthesis*. **44**, 1183 (2012).
- <sup>21</sup> Crivello, J.V., *J. Org. Chem.* **46**, 3056 (1981).
- <sup>22</sup>Jiang, Q.; Sheng, W.; Tian, M.; Tang, J.; Guo, C., *Eur. J. Org. Chem.* **10**, 1861 (2010).
- <sup>23</sup> Koutek, B.; Musil, L.; Velek, J.; Lycka, A.; Snobl, D., *Collect. Czech. Chem. Comm.* **46**, 2540 (1981).
- <sup>24</sup>Schroeter, S.H., *J. Org. Chem.* **34**, 4012 (1969).
- <sup>25</sup>Tsuruya, S.; Yonezawa, T., *J. Org. Chem.* **39**, 2438 (1974).
- <sup>26</sup>Barton, D. H. R.; Finet, J. P.; Thomas, M., *Tetrahedron*. **44**, 6397 (1988).
- <sup>27</sup>Becker, H. D., *J. Org. Chem.* **32**, 2131 (1967).
- <sup>28</sup> Bosch, E.; Rathore, R.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **59**, 2529 (1994).
- <sup>29</sup>Critchlow, A.; Haslam, E., *Tetrahedron*. **23**, 2829 (1967).
- <sup>30</sup>Jahjah, M.; Alame, M.; Lemaire, M., *Tetrahedron. Asymmetry*, **18**, 2305 (2009).
- <sup>31</sup>Du, N.; Robertson, G.P.; Pinnau, I.; Guiver, M. D., *Macromol.* **43**, 8580 (2010).
- <sup>32</sup> Wang, K.; Lue, M.; Zhu, X.; Wang, Q., *J. Org. Chem.* **74**, 935 (2009).
- <sup>33</sup>Rueping, M.; Sugiono, E.; Steck, A.; Theissmann, T., *Adv. Synth. Cat.* **352**, 281 (2010).
- <sup>34</sup>Grujic, Z.; Takakovic, I.; Trkovnik, M., *Tetrahedron. Lett.* 4823 (1976).
- <sup>35</sup>Barton, D. H. R.; Chow, Y. L.; Cox, A.; Kirby, G., *J. Chem. Soc.* 3571 (1965).
- <sup>36</sup>Kasturi, T. R.; Rajasekhar, B.; Raju, G. J.; Reddy, G. M.; Sivaramakrishnan, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2375 (1984).