

Sur les Réactions des Quinones avec l'Anhydride Acétique en Présence d'Acétate de Sodium

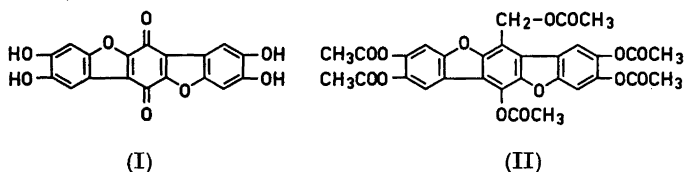
Partie IV.* Sur les Réactions de la *p*-Benzoquinone et de ses Dérivés Alkylés **

MAURI LOUNASMAA

Département de Chimie, Université Technique de Helsinki, Otaniemi, Finlande

Le comportement de la *p*-benzoquinone comme aussi d'une série de ses dérivés alkylés en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium a été étudié. Les groupements carbonyles des quinones réagissent en général dans les conditions utilisées en formant, par une condensation selon Perkin suivie de décarboxylation et de l'addition de l'anhydride acétique, des acétates acétoxy-benzyliques. Les quinones dissymétriques donnent généralement les deux isomères possibles. Les dérivés méthylés réagissent aussi sous une forme tautomère donnant, par un mécanisme différent, des acétates diacétoxy-benzyliques.

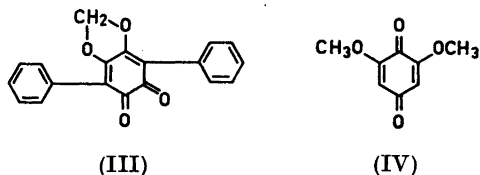
Dans un travail antérieur¹ nous avons montré que l'acide théléphorique (I) en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium donne le 2,3,6,8,9-penta-acétoxy-12-(acétoxy-méthyl)-benzo-[1,2-*b*;4,5-*b'*]-bisbenzofurane (II).



Cette réaction anormale a été expliquée comme le résultat d'une condensation selon Perkin suivie de décarboxylation et de l'addition de l'anhydride acétique. Une réaction similaire a été trouvée dans les cas de la phlébriarubrone (III)² et de la 2,6-diméthoxy-*p*-benzoquinone (IV).³

* Partie III voir réf. (3).

** Une partie des résultats de ce mémoire a été communiquée à Orsay le 21 Septembre 1967 aux Journées de Chimie Organique de la Société Chimique de France.

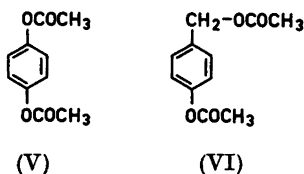


Un mécanisme analogue a été proposé par Bloom⁴ pour la réaction de la 9,10-phénanthrènequinone et de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium.

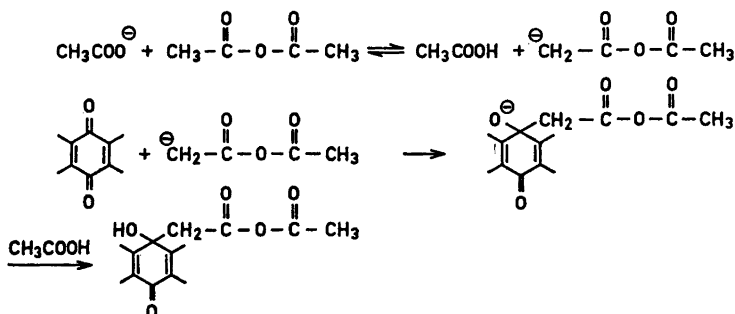
Afin d'obtenir des renseignements concernant la généralité de ce type de réaction, nous avons étudié le comportement d'un certain nombre de quinones dans des conditions analogues. Dans le présent mémoire nous exposons les résultats obtenus avec la *p*-benzoquinone comme aussi avec une série de ses dérivés alkylés.

Sarauw⁵ et Buschka⁶ ont étudié le comportement de la *p*-benzoquinone en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Excepté des produits résineux non identifiés, ils ont isolé du mélange réactionnel le diacétate de l'hydroquinone (V) en faible rendement.

Nous avons répété cette réaction. Outre des produits résineux (et des produits acides éventuels³), séparés par la chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme), nous avons obtenu un mélange qui contient le diacétate de l'hydroquinone (V) et en quantité plus faible l'acétate 4-acétoxybenzylique (VI).



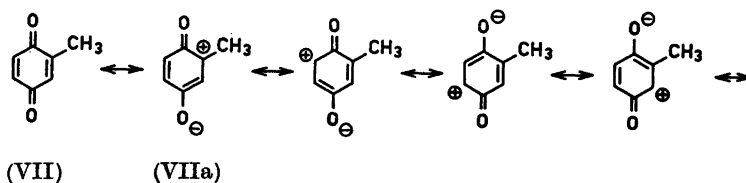
La *p*-benzoquinone réagit donc de la même manière que l'acide théléphorique (I) quoique le rendement soit assez faible à cause de la forte tendance à résinification de la *p*-benzoquinone dans les conditions utilisées.



Pour étudier la réaction plus en détail, nous avons remplacé la *p*-benzoquinone par une série de ses dérivés alkylés. Dans le cas des quinones symétriquement substituées on ne devrait obtenir qu'un produit mais les quinones dissymétriques peuvent donner, au moins formellement, deux isomères.

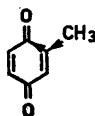
Le mécanisme initial de la réaction est présenté à la page précédente. Comme nous l'avons exposé dans un mémoire antérieur³ il faut s'attendre à ce que dans cette addition nucléophile l'anion formé à partir de l'anhydride acétique attaque de préférence le plus positif des carbones dans les deux carbonyles. Lequel des deux carbonyles sera le plus positif, dépend des effets mésomères et inductifs des substituants.

Pour la *p*-toluquinone (VII) p.ex. on peut présenter plusieurs formes mésomères dont c'est la forme (VIIa) qui est favorisée par la répulsion des électrons du groupement méthyle.

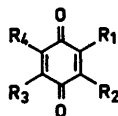


Par conséquent le caractère électropositif du carbone dans le groupement carbonyle en position 4 s'affaiblira. Donc l'atome de carbone en position 1 sera comparativement le plus positif.

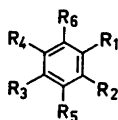
D'autre part la répulsion d'électrons du groupement méthyle, par un effet inductif, diminuera le caractère positif du carbone en position 1.



Comme le montrent les expériences décrites plus bas, tous les dérivés méthylés, utilisés dans le présent travail (VII), (VIII), (IX) et (X) réagissent à la manière de la *p*-benzoquinone donnant des acétates benzyliques (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) et (XVI). Pourtant dans le cas de la duroquinone (X) le rendement est très faible.



- (VII) $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 (VIII) $R_1 = R_3 = \text{CH}_3, R_2 = R_4 = \text{H}$
 (IX) $R_1 = R_4 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H}$
 (X) $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$



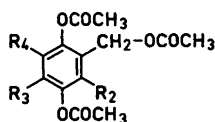
- | | | |
|--------|--|--|
| (XI) | $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H},$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2$ |
| (XII) | $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H},$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}$ |
| (XIII) | $R_1 = R_3 = \text{CH}_3, R_2 = R_4 = \text{H},$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2$ |
| (XIV) | $R_1 = R_4 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H},$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2$ |
| (XV) | $R_1 = R_4 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H},$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}$ |
| (XVI) | $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3,$ | $R_5 = \text{CH}_3\text{COO}, R_6 = \text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2$ |

Le fait que les quinones dissymétriques donnent les deux isomères possibles est important, car Magnusson ^{7,8} a montré qu'à partir des *o*-benzoquinones dissymétriques on n'obtient avec l'acétone qu'un des deux produits d'addition formellement possibles. D'autre part il est à remarquer que Horner et Dürckheimer ⁹ ont prouvé que la réaction entre les *o*-benzoquinones dissymétriques et l'hydrazide de tosyloxy donne en général les deux isomères.

Les deux isomères obtenus de la *p*-toluquinone (VII) sont l'acétate 2-méthyl-4-acétoxy-benzylique (XI) et l'acétate 3-méthyl-4-acétoxy-benzylique (XII). La proportion entre les deux formes (XI) et (XII) est environ 7/3 ce qui montre que l'effet mésomère est dominant.

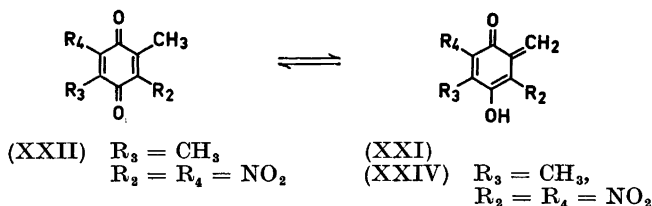
Dans le cas de la 2,6-diméthyl-*p*-benzoquinone (IX) la proportion entre l'acétate 2,6-diméthyl-4-acétoxy-benzylique (XIV) et l'acétate 3,5-diméthyl-4-acétoxy-benzylique (XV) est environ 3/2. Ce changement dans les quantités proportionnelles comparé avec le cas de la *p*-toluquinone (VII), peut être expliqué au moins partiellement par un empêchement stérique.

Le produit le plus abondant dans tous les cas des dérivés méthylés de la *p*-benzoquinone est pourtant un triacétate (XVII), (XVIII), (XIX) et (XX).



- | | |
|---------|--|
| (XVII) | $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$ |
| (XVIII) | $R_3 = \text{CH}_3, R_2 = R_4 = \text{H}$ |
| (XIX) | $R_4 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H}$ |
| (XX) | $R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$ |
| (XXIII) | $R_3 = \text{CH}_3, R_2 = R_4 = \text{NO}_2$ |

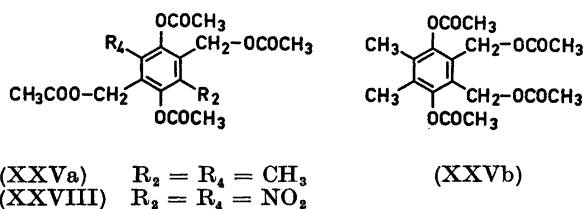
Il est vraisemblable que la formation de ce triacétate passe par l'addition d'anhydride acétique dans une forme tautomère de la méthyl-quinone (XXI).



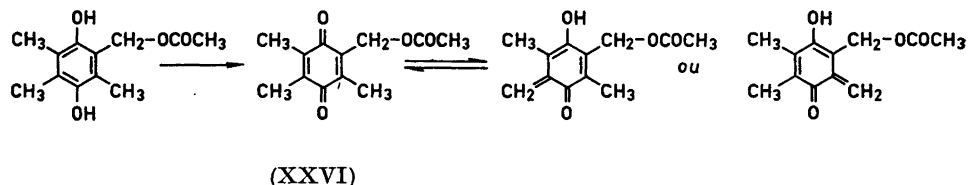
Schill¹⁰ a montré que la 2,5-diméthyl-3,6-dinitro-*p*-benzoquinone (XXII) additionne l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique en donnant l'acétate 2,5-diacétoxy-3,6-dinitro-4-méthyl-benzylique (XXIII) et suppose que la réaction passe par une forme tautomère (XXIV).

Un mécanisme similaire a été proposé pour la réaction des quinones alkylées avec les amines¹¹ comme aussi pour la réaction de la duroquinone (X) avec l'ester sodiomalonique.¹²

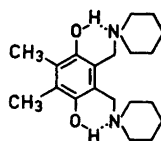
Dans le cas de la duroquinone (X) nous avons isolé aussi un tétra-acétate (p.f. 129°C). Selon les faits analytiques, donnés dans la partie expérimentale, sa structure est soit (XXVa) soit (XXVb).



Il est à envisager que ce tétra-acétate (p.f. 129°C) se forme par un processus où le dérivé monoacétoxyméthylé est re-oxydé en quinone (XXVI) qui ensuite réagira sous une forme tautomère.



Todd et coll.¹¹ ont obtenu de la duroquinone (X) 2,3-diméthyl-5,6-bis-pipéridino-méthyl-hydroquinone (XXVII) et ils ont proposé pour sa formation un processus analogue à celui présenté ci-dessus.



(XXVII)

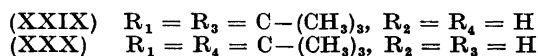
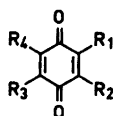
Selon Schill¹⁰ la 2,5-diméthyl-3,6-dinitro-*p*-benzoquinone (XXII) ne donne pas de diacétate de 2,5-diacétoxyméthyl-3,6-dinitro-hydroquinone (XXVIII). Il a expliqué le manque de ce composé comme la suite d'un potentiel d'oxydo-

réduction assez haut pour la paire quinone/hydroquinone monoacétoxy-méthylée.

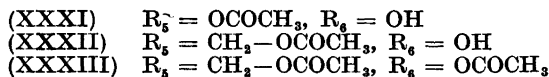
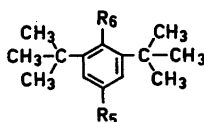
Il est fort possible que c'est le même phénomène qui peut expliquer dans notre travail le manque des dérivés diacétoxy-méthylés dans les cas de la 2,5-diméthyl-*p*-benzoquinone (VIII) et de la 2,6-diméthyl-*p*-benzoquinone (IX).

Pour éviter, dans la série des dérivés alkylés de la *p*-benzoquinone, la formation des triacétates, nous avons encore étudié la réactivité de deux *p*-benzoquinones possédant des groupements butyliques tertiaires au lieu de méthyliques.

La 2,5-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (XXIX) ne réagit point dans les conditions utilisées et c'est de toute évidence à cause d'un empêchement stérique.



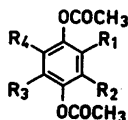
A partir de la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (XXX) nous n'avons isolé à côté de la quinone intacte que du 2,6-di-*tert*.butyl-4-acétoxy-phénol (XXXI). Nous n'avons pu détecter par la chromatographie en phase gazeuse aucun pic à l'endroit où sortent l'acétate 3,5-di-*tert*.butyl-4-hydroxy-benzylique (XXXII) et l'acétate 3,5-di-*tert*.butyl-4-acétoxy-benzylique (XXXIII).



Il est à conclure que dans ce cas la désactivation du groupement carbonyle en position 4 est très forte et par conséquent ce carbonyle ne réagit point par le mécanisme d'une réaction de Perkin. Le groupement carbonyle en position 1 est activé, mais là il y a un fort empêchement stérique. Le cas de la 2,6-diméthoxy-*p*-benzoquinone (IV), étudié antérieurement,³ semble montrer une sélectivité d'orientation analogue, car jusqu'ici nous n'avons pu isoler de son mélange réactionnel qu'un des deux acétates benzyliques, formellement possibles.

Toutes les quinones réactives dans les conditions utilisées, donnent aussi un leucoacétate (V), (XXXIV), (XXXV), (XXXVI) et (XXXVII). Pourtant dans le cas de la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (XXX) on n'obtient qu'un

monoacétate (XXXI) à cause d'un empêchement stérique. Le manque d'un leucoacétate (XXXVIII) de 2,5-di-tert.butyl-*p*-benzoquinone (XXIX) résulte de son inactivité totale dans les conditions utilisées.



(XXXIV)	$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
(XXXV)	$R_1 = R_3 = \text{CH}_3, R_2 = R_4 = \text{H}$
(XXXVI)	$R_1 = R_4 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H}$
(XXXVII)	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$
(XXXVIII)	$R_1 = R_3 = \text{C}-(\text{CH}_3)_3, R_2 = R_4 = \text{H}$

La formation de ces leucoacétates est, de toute évidence, due à une disproportionation compliquée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Townson & Mercer dans un tube capillaire et ne sont pas corrigés.

Les points d'ébullition ne sont pas corrigés.

Les spectres de RMN ont été réalisés avec un appareil Varian A 60. Le tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence interne.

Les spectres IR ont été effectués sur un spectrographe Perkin-Elmer 125.

Les spectres de masse ont été exécutés sur un spectrographe A.E.I. MS-9.

Les microanalyses ont été effectuées avec un appareil F & M Model 185 CHN Analyzer.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Aerograph 1520 muni d'une colonne SE-30 (Silicone Gum Rubber (Methyl)) et travaillant en isotherme à 215°C.

Les chromatographies préparatives en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Aerograph Autoprep 705 muni d'une colonne SE-30 (Silicone Gum Rubber (Methyl)) et travaillant en isotherme à 215°C.

Les temps de rétention relatifs (TRR) des acétates sont donnés utilisant le diacétate de l'hydroquinone (V) comme référence (TRR 1,00).

L'acétate de sodium utilisé dans ce travail contenait une certaine quantité d'eau.

Préparation des produits de références

Diacétate de l'hydroquinone (V). Acétyler l'hydroquinone à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine, p.f. 122°C. (litt. p.f. 122°C¹³). TRR 1,00. RMN (CCl₄) singulets à 3,00 τ (4H), 7,80 τ (6H).

Acétate 4-acétoxy-benzylrique (VI). Acétyler l'alcool *p*-hydroxy-benzylrique à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine, p.éb. 124°C/1 mm (litt. p.éb. 134°C/1,5 mm¹⁴). TRR 1,30. IR (film) ν C=O 1760, 1738 cm⁻¹. RMN (CCl₄) doublet centré à 2,76 τ (2H) (*J* = 8,5 cps), doublet centré à 3,04 τ (2H) (*J* = 8,5 cps), singulets à 5,02 τ (2H), 7,80 τ (3H), 8,00 τ (3H).

Diacétate de la 2-méthyl-hydroquinone (XXXIV). Acétyler réductivement la *p*-toluquinone à l'aide de l'anhydride acétique, de la poudre de zinc et de la pyridine, p.f. 46°C (litt. p.f. 45,5–46,5°C¹⁵). TRR 1,24. RMN (CCl₄) singulets à 3,09 τ (3H), 7,76 τ (3H), 7,80 τ (3H), 7,85 τ (3H).

Acétate 3-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XII). Laisser 10,6 g d'o-crésol dans 100 ml de soude à 5 % avec 8 ml de formaldéhyde à 35 % dans un flacon bouché pendant 3 jours à la température ambiante. Ajouter de l'eau, acidifier par l'acide acétique dilué et extraire à plusieurs reprises à l'éther. Sécher la couche étherée sur sulfate de sodium puis évaporer le solvant sous vide. Acétyler le mélange obtenu à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine. Ajouter de l'eau et extraire au chloroforme. Sécher la solution chloroformique sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. Purifier le produit par la chromatographie préparative en phase gazeuse. Huile visqueuse. TRR 1,62. Analyse $C_{12}H_{14}O_4$: Calculé C 64,85; H 6,35. Trouvé C 65,10; H 6,42. IR (film) ν C=O 1762, 1740 cm^{-1} . RMN (CCl_4) multiplet à 2,8–3,2 τ (3H), singulets à 5,00 τ (2H), 7,76 τ (3H), 7,84 τ (3H), 7,98 τ (3H).

Acétate 2-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XI). Préparer à partir de 10,6 g de *m*-crésol comme dans le cas précédent. Huile visqueuse. TRR 1,75. Analyse $C_{12}H_{14}O_4$: Calculé C 64,85; H 6,35. Trouvé C 64,98; H 6,34. IR (film) ν C=O 1762, 1740 cm^{-1} . RMN (CCl_4) multiplet à 2,6–3,3 τ (3H), singulets à 4,98 τ (2H), 7,67 τ (3H), 7,81 τ (3H), 8,00 τ (3H).

Acétate 2,5-diacétoxy-benzylrique (XVII). Réduire l'aldéhyde gentisique dans l'acide acétique en utilisant le palladium sur charbon (5 %) comme catalyseur. Filtrer et ajouter de l'anhydride acétique et un peu de pyridine. Porter à reflux pendant 1/2 heure. Purifier le produit isolé par la chromatographie préparative en phase gazeuse. Huile visqueuse. (litt. p.éb. 120–125°C/0,001 mm¹⁶). TRR 2,80. Analyse $C_{13}H_{14}O_6$: Calculé C 58,64; H 5,30. Trouvé C 58,81; H 5,46. IR (film) ν C=O 1764, 1742 cm^{-1} . RMN (CCl_4) multiplet à 2,8–3,0 τ (3H), singulets à 5,02 τ (2H), 7,75 τ (3H), 7,78 τ (3H), 8,00 τ (3H).

Diacétate de la 2,6-diméthyl-hydroquinone (XXXV). Acétyler réductivement la 2,5-diméthyl-*p*-benzoquinone à l'aide de l'anhydride acétique, de la poudre de zinc et de la pyridine. p.f. 133°C (litt. p.f. 135,2–135,4°C¹⁵). TRR 1,46. RMN (CCl_4) singulets à 3,25 τ (2H), 7,78 τ (6H), 7,90 τ (6H).

Alcool 2,5-diméthyl-4-hydroxy-benzylrique. Préparer à partir du 2,5-diméthyl-phénol selon Auwers *et al.*¹⁷ p.f. 163–164°C (litt. p.f. \approx 165°C¹⁷).

Acétate 2,5-diméthyl-4-acétoxy-benzylrique (XIII). Acétyler l'alcool 2,5-diméthyl-4-hydroxy-benzylrique à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine. Purifier par la chromatographie préparative en phase gazeuse. Huile visqueuse. TRR 2,15. Analyse $C_{13}H_{16}O_4$: Calculé C 66,08; H 6,83. Trouvé C 66,04; H 6,59. IR (film) ν C=O 1762, 1742 cm^{-1} . RMN (CCl_4) singulets à 2,89 τ (1H), 3,22 τ (1H), 5,02 τ (2H), 7,73 τ (3H), 7,80 τ (3H), 7,90 τ (3H), 8,01 τ (3H).

Diacétate de la 2,6-diméthyl-hydroquinone (XXXVI). Acétyler réductivement la 2,6-diméthyl-*p*-benzoquinone à l'aide de l'anhydride acétique, de la poudre de zinc et de la pyridine. p.f. 91–92°C (litt. p.f. 91,5–92,5°C,¹⁵ p.f. 92–93°C¹⁸). TRR 1,40. RMN (CCl_4) singulets à 3,27 τ (2H), 7,76 τ (3H), 7,81 τ (3H), 7,90 τ (6H).

Acétate 3,5-diméthyl-4-acétoxy-benzylrique (XV). Préparer à partir de 12 g de 2,6-diméthyl-phénol comme dans le cas de l'acétate 3-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XII). Huile visqueuse. (litt. p.éb. 110–114°C/0,25 mm¹⁹). TRR 1,90. Analyse $C_{13}H_{16}O_4$: Calculé C 66,08; H 6,83. Trouvé C 66,13; H 6,89. IR (film) ν C=O 1758, 1738 cm^{-1} . RMN (CCl_4) singulets à 3,00 τ (2H), 5,05 τ (2H), 7,74 τ (3H), 7,89 τ (6H), 7,99 τ (3H).

Acétate 2,6-diméthyl-4-acétoxy-benzylrique (XIV). Préparer à partir de 12 g de 3,5-diméthyl-phénol comme dans le cas de l'acétate 3-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XII). p.f. 57°C. (Recristallisé dans l'éther de pétrole (80–100°C)). TRR 2,28. Analyse $C_{13}H_{16}O_4$: Calculé C 66,08; H 6,83. Trouvé C 66,29; H 7,01. IR (KBr) ν C=O 1756, 1730 cm^{-1} . RMN (CCl_4) singulets à 3,29 τ (2H), 4,90 τ (2H), 7,63 τ (6H), 7,81 τ (3H), 8,01 τ (3H).

Diacétate de la 2,3,5,6-tétraméthyl-hydroquinone (XXXVII). Acétyler réductivement la duroquinone à l'aide de l'anhydride acétique, de la poudre de zinc et de la pyridine. p.f. 203–204°C (litt. p.f. 207°C²⁰). TRR 2,76. RMN (CCl_4) singulets à 7,71 τ (6H), 7,99 τ (12H).

Acétate 2,3,5,6-tétraméthyl-4-acétoxy-benzylrique (XVI). Laisser 3 g de durénol dans 80 ml de dioxane/eau (1/1) réagir avec 4 ml de formaldéhyde à 36 % et 6 ml de soude à 10 % pendant 5 heures à 50°C. Filtrer, acidifier par l'acide acétique dilué et extraire à plusieurs reprises à l'éther. Laver la solution étherée à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. Acétyler le mélange obtenu à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine. Ajouter de l'eau et extraire au chloroforme. Laver la solution chloroformique à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. Purifier le produit par la chromatographie préparative en phase gazeuse. p.f. 132°C

(Recristallisé dans l'éthanol) (litt. p.f. 126°C²¹). TRR 4,06. Analyse C₁₅H₂₀O₄: Calculé C 68,16; H 7,63. Trouvé C 68,25; H 7,79. IR (KBr) ν C=O 1750, 1740, 1730 cm⁻¹. RMN (CCl₄) singulets à 4,85 τ (2H), 7,72 τ (9H), 7,98 τ (6H), 8,01 τ (3H).

Diacétate de la 2,5-di-tert.butyl-hydroquinone (XXXVIII). Acétyler réductivement la 2,5-di-tert.butyl-*p*-benzoquinone (produit commercial, Fluka, purifié par la chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme)) à l'aide de l'anhydride acétique, de la poudre de zinc et de la pyridine. p.f. 174°C (litt. p.f. 174°C¹⁵). TRR 3,35. RMN (CCl₄) singulets à 3,12 τ (2H), 7,74 τ (6H), 8,68 τ (18H).

*2,6-Di-tert.butyl-*p*-benzoquinone (XXX)*. Préparer à partir de 2,6-di-tert.butyl-phénol selon Kharasch *et al.*²² Purifier par la chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme). p.f. 66–67°C. (Recristallisé dans l'éthanol) (litt. p.f. 68°C²²).

2,6-Di-tert.butyl-4-acétoxy-phénol (XXXI). Laisser la 2,6-di-tert.-butyl-*p*-benzoquinone dans l'anhydride acétique en présence de la poudre de zinc et de pyridine pendant 3 jours à la température ambiante. Filtrer, hydrolyser l'anhydride acétique et séparer les cristaux blancs. p.f. 88–89°C (litt. p.f. 87,5–89°C¹⁵). TRR 2,52. IR (KBr) ν OH 3690 cm⁻¹; ν C=O 1746 cm⁻¹. RMN (CCl₄) singulets à 3,22 τ (2H), 5,07 τ (1H), 7,82 τ (3H), 8,58 τ (18H).

Acétate 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzylrique (XXXII). Acétyler l'alcool 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzylrique (produit commercial, K & K) à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine pendant 3 jours à la température ambiante. Filtrer, hydrolyser l'anhydride acétique et séparer les cristaux jaunâtres. p.f. 103–104°C (litt. p.f. 105–106°C²³). TRR 3,04. IR (KBr) ν OH 3540 cm⁻¹; ν C=O 1720 cm⁻¹. RMN (CCl₄) singulets à 2,91 τ (2H), 4,85 τ (1H), 5,08 τ (2H), 8,00 τ (3H), 8,56 τ (18H).

Acétate 3,5-di-tert.butyl-4-acétoxy-benzylrique (XXXIII). Faire chauffer à reflux pendant 2 heures une solution d'acétate 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzylrique dans l'anhydride acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique concentré. Ajouter de l'eau et extraire au chloroforme. Laver la solution chloroformique à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. p.éb. 166–168°C/7 mm. TRR 4,73. Analyse C₁₅H₂₀O₄: Calculé C 71,22; H 8,81. Trouvé C 71,15; H 8,90. IR (film) ν C=O 1764, 1742 cm⁻¹. RMN (CCl₄) singulets à 2,76 τ (2H), 5,01 τ (2H), 7,74 τ (3H), 7,97 τ (3H), 8,67 τ (18H).

Réactions des quinones avec l'anhydride acétique

Mode opératoire général: Porter à reflux le mélange de la quinone (0,01 mole), de l'acétate de sodium (3 g) et de l'anhydride acétique (50 ml) pendant 20 heures. Ajouter de l'eau et extraire à plusieurs reprises au chloroforme. Laver la solution chloroformique à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. Séparer les produits résineux (et les produits acides éventuels³) par la chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme). Analyser le mélange ainsi obtenu par la chromatographie en phase gazeuse.

p-Benzoquinone. 1,08 g de *p*-benzoquinone donne 330 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de deux produits dans la proportion 85/15. Les deux produits sont isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention (TRR 1,00) et par son point de fusion (122°C) au diacétate de l'hydroquinone (V).

Le deuxième produit est identifié par son temps de rétention (TRR 1,30) et par son spectre IR à l'acétate 4-acétoxy-benzylrique (VI).

p-Toluquinone. 1,22 g de *p*-toluquinone donne 990 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de quatre produits dans la proportion 30/3/7/60. Les quatre produits sont isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention (TRR 1,24) et par son point de fusion (46°C) au diacétate de 2-méthyl-hydroquinone (XXXIV).

Les deux produits suivants sont identifiés par leurs temps de rétention (TRR 1,62) (TRR 1,75) comme aussi par leurs spectres IR à l'acétate 3-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XII) et à l'acétate 2-méthyl-4-acétoxy-benzylrique (XI) respectivement.

Le quatrième produit se présente sous la forme d'une huile visqueuse. Il est identifié par son temps de rétention (TRR 2,80) et par ses spectres IR et RMN à l'acétate 2,5-diacétoxy-benzylique (XVII). Un faible pic supplémentaire dans le spectre de RMN à 7,84 τ indique pourtant que le produit présent n'est pas tout-à-fait pur. Analyse $C_{13}H_{14}O_6$: Calculé C 58,64; H 5,30. Trouvé C 58,70; H 5,39. La structure proposée est confirmée par le spectre de masse qui montre un pic moléculaire à m/e 266 correspondant à la formule $C_{13}H_{14}O_6$. Les forts pics à m/e 224 (266-42), 182 (224-42) et 122 (182-60) semblent indiquer une fragmentation consécutive. Cette séquence de coupure est confirmée par les pics métastables à m/e 188,5, 148 et 82. Par analogie avec le cas du 2,3,6,8,9-penta-acétoxy-12-(acétoxyméthyl)-benzo-[1,2-b;4,5-b']-bisbenzofurane (II)¹ la fragmentation préférée semble être la coupure des groupements acétoxy aromatiques (CH_2CO) suivie par la perte de l'acétoxy aliphatique sous forme de CH_3COOH .

2,5-Diméthyl-p-benzoquinone. 1,36 g de 2,5-diméthyl-*p*-benzoquinone donne 1800 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de trois produits dans la proportion 25/5/70. Les trois produits sont isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention (TRR 1,46) et par son point de fusion (133°C) au diacétate de 2,5-diméthyl-hydroquinone (XXXV).

Le deuxième produit est identifié par son temps de rétention (TRR 2,15) et par ses spectres IR et RMN à l'acétate 2,5-diméthyl-4-acétoxy-benzylique (XIII).

Le troisième produit (TRR 3,43) qui, après une recristallisation dans l'éthanol dilué, fond à 64-65°C, se présente sous forme de cristaux blancs. Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 280 correspondant à la formule $C_{16}H_{16}O_6$. Les forts pics à m/e 238 (280-42), 196 (238-42) et 136 (196-60) semblent indiquer une fragmentation consécutive. Cette séquence de coupure est confirmée par les pics métastables à m/e 202, 161,5 et 94,5. Comme dans le cas de l'acétate 2,5-diacétoxy-benzylique (XVII), cette fragmentation semble indiquer la présence de deux acétoxy aromatiques et d'un acétoxy aliphatique. Le spectre IR (KBr) est en concordance avec cette conclusion montrant deux bandes dans la région de $\nu C=O$ (1756 et 1732 cm^{-1}) dont le premier est celui des acétates aromatiques. Le spectre de RMN (CCl_4) montre six singulets à 3,00 τ (1H), 3,12 τ (1H), 5,08 τ (2H), 7,76 τ (6H), 7,85 τ (3H) et 8,01 τ (3H). Analyse $C_{16}H_{16}O_6$: Calculé C 59,99; H 5,75. Trouvé C 60,16; H 5,56. Ces résultats analytiques indiquent qu'il s'agit de l'acétate 2,5-diacétoxy-4-méthyl-benzylique (XVIII).

2,6-Diméthyl-p-benzoquinone. 1,36 g de 2,6-diméthyl-*p*-benzoquinone donne 1450 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de quatre produits dans la proportion 20/4/6/70. Les quatre produits sont isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention (TRR 1,40) et par son point de fusion (91-92°C) au diacétate de 2,6-diméthyl-hydroquinone (XXXVI).

Les deux produits suivants sont identifiés par leurs temps de rétention (TRR 1,90) (TRR 2,28) comme aussi par leurs spectres IR à l'acétate 3,5-diméthyl-4-acétoxy-benzylique (XV) et à l'acétate 2,6-diméthyl-4-acétoxy-benzylique (XIV) respectivement.

Le quatrième produit (TRR 3,26) se présente sous la forme d'une huile visqueuse. Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 280 correspondant à la formule $C_{14}H_{16}O_6$. Les forts pics à m/e 238 (280-42), 196 (238-42), 178 (238-60) et 136 (196-60) et 178-42) semblent indiquer deux séries de fragmentation (280-42-60-42 et 280-42-42-60). Par analogie avec le cas de l'acétate 2,5-diacétoxy-benzylique (XVII) ces fragmentations semblent pourtant indiquer la présence de deux acétoxy aromatiques et d'un acétoxy aliphatique. Le spectre IR (film) montre deux bandes dans la région de $\nu C=O$ (1762 et 1740 cm^{-1}). Le spectre de RMN (CCl_4) montre six singulets à 3,06 τ (2H), 5,06 τ (2H), 7,75 τ (3H), 7,80 τ (3H), 7,86 τ (3H) et 8,01 τ (3H). Analyse $C_{14}H_{16}O_6$: Calculé C 59,99; H 5,75. Trouvé C 60,27; H 5,78. Ces résultats analytiques indiquent qu'il s'agit de l'acétate 2,5-diacétoxy-3-méthyl-benzylique (XIX).

Duroquinone. 1,64 g de duroquinone donne 2450 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de cinq produits dans la proportion 4/10/1/60/25.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention à la duroquinone.

Le troisième produit est identifié par son temps de rétention (TRR 4,06) à l'acétate 2,3,5,6-tétraméthyl-4-acétoxy-benzylique (XVI).

Les deuxième, quatrième et cinquième produits sont isolés par la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Le deuxième produit est identifié par son temps de rétention (TRR 2,76) et par son point de fusion (203–204°C) au diacétate de 2,3,5,6-tétraméthyl-hydroquinone (XXXVII).

Le quatrième produit (TRR 5,78) qui, après une recristallisation dans l'éthanol dilué, fond à 101–102°C, se présente sous forme de cristaux blancs. Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 308 correspondant à la formule $C_{16}H_{20}O_6$. Les forts pics à m/e 266 (308–42), 206 (266–60) et 164 (206–42) semblent indiquer une fragmentation consécutive. Cette séquence de coupure est confirmée par les pics métastables à m/e 299,5, 159,5 et 130,5. Comme dans le cas de l'acétate 2,5-diacétoxy-benzylrique (XVII), cette fragmentation semble indiquer la présence de deux acétoxy aromatiques et d'un acétoxy aliphatique quoique la séquence de clivage préférée ne soit pas la même. Le spectre IR (KBr) montre deux bandes dans la région de ν C=O (1756 et 1738 cm^{-1}). Le spectre de RMN (CCl_4) montre six singulets à 4,99 τ (2H), 7,74 τ (6H), 7,85 τ (3H), 7,95 τ (3H), 7,99 τ (3H) et 8,08 τ (3H). Analyse $C_{16}H_{20}O_6$: Calculé C 62,32; H 6,54. Trouvé C 62,57; H 6,59. Ces résultats analytiques indiquent qu'il s'agit de l'acétate 2,5-diacétoxy-3,4,6-triméthyl-benzylrique (XX).

Le cinquième produit (TRR 11,04) qui, après une recristallisation dans l'éthanol, fond à 129°C, se présente sous forme de cristaux blancs. Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 366 correspondant à la formule $C_{18}H_{22}O_8$. Les forts pics à m/e 324 (366–42), 264 (324–60), 222 (264–42) et 162 (222–60) semblent indiquer une fragmentation consécutive. Cette séquence de coupure est confirmée par les pics métastables à m/e 287, 186,5 et 118. Pourtant l'absence d'un pic métastable vers m/e 215 et l'existence des pics assez importants à m/e 307 (366–59), 282 (324–42) et 204 (264–60) indique que la fragmentation dans ce cas est moins uniforme que dans les cas précédents. Par analogie avec le cas de l'acétate 2,5-diacétoxy-benzylrique (XVII), la fragmentation semble quand même indiquer la présence de deux acétoxy aromatiques et de deux acétoxy aliphatiques. Le spectre IR (KBr) montre deux bandes dans la région de ν C=O (1760 et 1742 cm^{-1}). Le spectre de RMN (CCl_4) montre quatre singulets à 4,80 τ (4H), 7,73 τ (6H), 7,96 τ (6H) et 8,09 τ (6H). Analyse $C_{18}H_{22}O_8$: Calculé C 59,01; H 6,05. Trouvé C 59,18; H 6,13. Ces résultats analytiques indiquent qu'il s'agit soit de l'acétate 2,5-diacétoxy-4-acétoxy-méthyl-3,6-diméthyl-benzylrique (XXVa) soit de l'acétate 2,5-diacétoxy-6-acétoxy-méthyl-3,4-diméthyl-benzylrique (XXVb).

2,5-Di-tert.butyl-p-benzoquinone. 2,5-Di-tert.butyl-*p*-benzoquinone ne réagit point dans les conditions utilisées. Même un temps de réaction porté à 50 heures ne donne que le produit de départ.

2,6-Di-tert.butyl-p-benzoquinone. 2,20 g de 2,6-di-tert.butyl-*p*-benzoquinone donne 1000 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, se compose principalement de deux produits dans la proportion 5/95.

Le premier produit est identifié par son temps de rétention à la 2,6-di-tert.butyl-*p*-benzoquinone.

Le deuxième produit est isolé par la chromatographie préparative en phase gazeuse et identifié par son temps de rétention (TRR 2,52) et par son point de fusion (88–89°C) au 2,6-di-tert.butyl-4-acétoxy-phénol (XXXI).

Nous remercions M. J. Gripenberg, Professeur Associé, Université Technique de Helsinki, pour les discussions fructueuses ainsi que M. E. Lederer, Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, France, de l'aide qu'il nous a apportée pour la rédaction de ce mémoire.

Les spectres de masse ont été effectués au service de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette par Dr. B. C. Das que nous remercions vivement.

Nous remercions également M. le Recteur de notre Université d'une bourse pour les jeunes savants, accordée à l'Université Technique de Helsinki par l'Etat.

BIBLIOGRAPHIE

1. Gripenberg, J. et Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2202.
2. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2304.
3. Lounasmaa, M. *Tetrahedron Letters* **1968** 91.
4. Bloom, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3808.
5. Sarauw, E. *Ann.* **209** (1881) 93.
6. Buschka, K. *Ber.* **14** (1881) 1326.
7. Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 1643.
8. Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 421.
9. Horner, L. et Dürckheimer, W. *Chem. Ber.* **95** (1962) 1206.
10. Schill, G. *Ann.* **693** (1966) 182.
11. Cameron, D. W., Scott, P. M. et Lord Todd, J. *Chem. Soc.* **1964** 42.
12. Smith, L. I. et Denyes, R. O. *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 304.
13. Vogel, A. I. *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, Troisième Edition, Longmans, London 1961, p. 677.
14. Higginbottom, H. P., Culbertson, H. M. et Woodbrey, J. C. *Anal. Chem.* **37** (1965) 1025.
15. Pospisil, J. et Taimr, L. *Collection Czech. Chem. Commun.* **29** (1964) 381; *Chem. Abstr.* **60** (1964) 6772.
16. Brack, A. *Helv. Chim. Acta* **30** (1947) 7.
17. Auwers, K. et Ercklentz, H. *Ann.* **302** (1898) 115.
18. Booth, H. et Saunders, B. C. *J. Chem. Soc.* **1956** 940.
19. Miller, J. B., Fields, D. L. et Reynolds, D. D. *J. Org. Chem.* **30** (1965) 251.
20. Smith, L. I. et Dobrovoly, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 1420.
21. Dakshinamurty, H. et Santappa, M. *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1841.
22. Kharasch, M. S. et Joshi, B. S. *J. Org. Chem.* **27** (1962) 651.
23. Coppinger, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2758.

Reçu le 26 juin 1967.