

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

### Partie VI.\* Sur les Réactions de la 3,5-Di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone et de la 5-*tert*.Butyl-3-méthyl-*o*-benzoquinone

MAURI LOUNASMAA\*\*

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

Le comportement de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone et de la 5-*tert*.butyl-3-méthyl-*o*-benzoquinone en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium a été étudié. Il a été montré que les groupements carbonyles quinoniques en position 1, malgré des effets mésomères défavorables, réagissent dans les conditions utilisées en formant des acétates benzyliques.

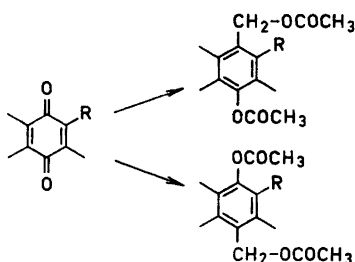
Dans les mémoires précédents de cette série<sup>1-5</sup> nous avons exposé des résultats concernant le comportement d'un certain nombre de quinones dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Nous avons montré que les groupements carbonyles des quinones réagissent en général dans les conditions utilisées en formant, par une condensation selon Perkin suivie de décarboxylation et de l'addition de l'anhydride acétique, des acétates acétoxybenzyliques. Dans le cas des quinones symétriquement substituées on ne devrait obtenir qu'un produit mais les quinones dissymétriques pourront donner, au moins formellement, deux isomères, voir p. 3192.

Selon le mécanisme présenté<sup>1-5</sup> il faut s'attendre à ce que ce soit le carbone le plus positif des deux groupements carbonyles qui réagisse de préférence. La positivité relative de ces deux carbones, dans les quinones dissymétriques, dépend des effets mésomères et inductifs des substituants.

Parmi les quinones dissymétriques, étudiées antérieurement,<sup>3-5</sup> nous avons montré que la *p*-toluquinone et la 2,6-diméthyl-*p*-benzoquinone donnent les deux isomères possibles.<sup>4</sup> Par contre dans le cas de la 2,6-diméthoxy-*p*-benzoquinone,<sup>3,5</sup> nous n'avons pu isoler du mélange réactionnel qu'un des deux

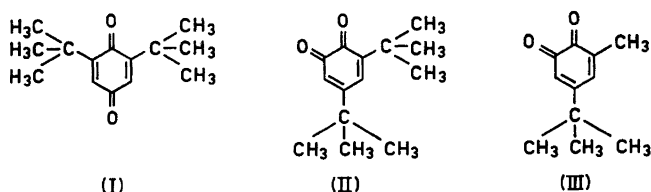
\* Partie V voir Réf. 5.

\*\* Adresse actuelle: Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana USA.

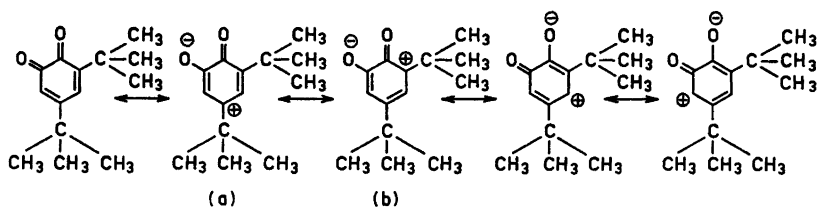


acétates benzyliques et dans celui de la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (I), aucun acétate benzylique.<sup>4</sup>

Dans le présent mémoire nous exposons quelques résultats concernant le comportement de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) et de la 5-*tert*.butyl-3-méthyl-*o*-benzoquinone (III) dans les conditions analogues.



Pour la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) on peut imaginer plusieurs formes mésomères dont les formes (a) et (b) sont favorisées.



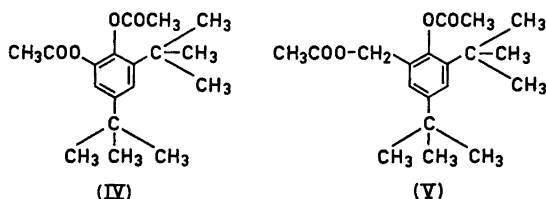
Par conséquent, le caractère électropositif du carbone dans le groupement carbonyle en position 1 s'affaiblira; l'atome de carbone en position 2 sera donc comparativement le plus positif.

Par contre la répulsion d'électrons du groupement butylique tertiaire en position 3, par un effet inductif, diminue le caractère positif du carbone en position 2. Comme l'effet mésomère en général est dominant il faut quand même s'attendre à ce que ce soit le carbone du groupement carbonyle en position 2 qui soit le plus positif. D'autre part il faut remarquer que la réactivité de cette position est fortement gênée par un empêchement stérique.

La position 1 de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) a une certaine analogie avec la position 4 de la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (I); toutes

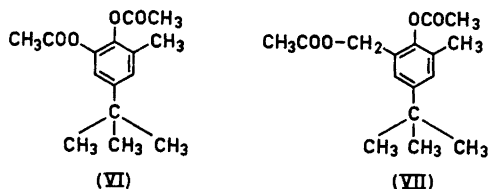
les deux sont stériquement libres mais défavorisées par des effets mésomères. Comme la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (I) ne réagit pas selon le mécanisme d'une réaction de Perkin,<sup>4</sup> il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du groupement carbonyle en position 1 de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) dans des conditions analogues. Magnusson<sup>6</sup> a montré qu'à partir des *o*-benzoquinones dissymétriques on n'obtient avec l'acétone, en présence d'oxyde d'aluminium, qu'un des deux produits d'addition formellement possibles et que c'est le groupement carbonyle le plus électropositif qui réagit. La seule exception selon lui est justement le cas de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) où le groupement carbonyle en position 1, moins électropositif, est celui qui entre en réaction.

Le mélange réactionnel obtenu en refluxant la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) 20 heures dans l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, et isolé à l'aide du chloroforme, se présente sous forme d'une huile visqueuse fortement colorée. Après avoir séparé les produits résineux (et les produits acides éventuels<sup>3,5</sup>) par chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme), nous avons obtenu un mélange qui, selon la chromatographie en phase gazeuse, contient entre autres le diacétate du 3,5-di-*tert*.butyl-catéchol (IV) (dû à une dismutation<sup>4</sup>) et en quantité plus faible l'acétate 2-acétoxy-3,5-di-*tert*.butyl-benzylique (V). Donc le groupement carbonyle en position 1 de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II) réagit selon la réaction de Perkin et se montre plus réactif que la position 4 de la 2,6-di-*tert*.butyl-*p*-benzoquinone (I) dans des conditions analogues.



Au point de vue des effets mésomères et inductifs le cas de la 5-*tert*.butyl-3-méthyl-*o*-benzoquinone (III) est assez semblable à celui de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II). Cette fois-ci la position 2, plus électropositive, est pourtant stériquement libre. Donc il faut s'attendre à ce que ce soit cette position qui réagisse de préférence. En même temps il faut prévoir la formation du leucoacétate (VI), dû à une dismutation.<sup>4</sup> En plus il faut remarquer, comme nous l'avons montré antérieurement,<sup>4</sup> que les méthyl-quinones peuvent réagir dans une forme tautomère en formant des acétates diacétoxy-benzyliques. Encore ne faut-il pas oublier, dans ce cas, comme dans celui de la 3,5-di-*tert*.butyl-*o*-benzoquinone (II), que la formation des dérivés acides,<sup>3,5</sup> séparés au cours de la purification du produit brut par chromatographie sur colonne, est possible.

Nous avons constaté, par chromatographie en phase gazeuse, que le mélange réactionnel, obtenu à partir de la 5-*tert*.butyl-3-méthyl-*o*-benzoquinone (III), contient entre autres produits non-identifiés, le diacétate du 5-*tert*.butyl-3-méthyl-catéchol (VI) et en quantité beaucoup plus faible l'acétate 2-acétoxy-5-*tert*.butyl-3-méthylbenzylique (VII).



L'existence de celui-ci (VII) dans le mélange réactionnel semble confirmer la conclusion<sup>4</sup> que l'addition nucléophile dans les groupements carbonyles de quinones dissymétriques est moins sélective avec l'anhydride acétique qu'avec l'acétone.<sup>6</sup>

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

Le point d'ébullition n'est pas corrigé.

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 microanalyses ont été effectuées soit par Mlle Ritva Puurula, Université Technique de Helsinki, avec un appareil F & M Model 185 CHN Analyzer, soit au service du Dr. A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, Allemagne occidentale.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Aerograph 1520 muni d'une colonne SE-30 (20 % SE-30 sur Chromosorb W (60/80 mesh)) ( $T$  215°C) et d'une colonne Apiezon L (10 % Apiezon L sur Chromosorb W (100/120 mesh)) ( $T$  200°C). L'azote a été utilisé comme gaz porteur.

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

Les temps de rétention relatifs (TRR) des acétates, marqués dans le cas de la colonne SE-30 par un sous-index S (TRR<sub>S</sub>) et dans le cas de la colonne Apiezon L par un sous-index A (TRR<sub>A</sub>), sont donnés utilisant le diacétate de l'hydroquinone comme référence (TRR 1,00).

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

### Préparation des produits de départ et des produits de références

*3,5-Di-tert.butyl-catéchol*. Préparé à partir de catéchol selon Schulze *et al.*,<sup>7</sup> p.f. 98–99°C (Recristallisé dans l'éther de pétrole 80–100°C) (litt. p.f. 99°C<sup>7</sup>).

*3,5-Di-tert.butyl-o-benzoquinone (II)*. Préparée à partir de 3,5-di-tert.butyl-catéchol selon Flaig *et al.*<sup>8</sup> à l'aide d'oxyde d'argent. p.f. 113–114°C (Recristallisée dans l'éther de pétrole 80–100°C) (litt. p.f. 113–114°C<sup>8</sup>).

*Diacétate du 3,5-di-tert.butyl-catéchol (IV)*. Acétyler le 3,5-di-tert.butyl-catéchol à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine. p.f. 66–67°C (Recristallisé dans l'éthanol) (litt. p.f. 54–55°C<sup>9</sup>). TRR<sub>S</sub> 3,20; TRR<sub>A</sub> 2,80. Analyse C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>: Calculé C 70,56; H 8,55. Trouvé C 70,89; H 8,64. RMN (CCl<sub>4</sub>) doublet centré à 2,86  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), doublet centré à 3,02  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), singulets à 7,80  $\tau$  (3H), 7,87  $\tau$  (3H), 8,64  $\tau$  (18H).

*Acétate 2-acétoxy-3,5-di-tert.butyl-benzylrique (V)*. Dissoudre 20,6 g de 2,4-di-tert.butyl-phénol (produit commercial, K & K) dans 150 ml de dioxane. Ajouter 50 ml de soude (caustique) à 10 % et ensuite 8 ml de formaldéhyde à 35 %. Tenir le mélange 12 heures à 50°C sous agitation lente puis 2 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 chromatographie préparative en phase gazeuse. Huile visqueuse.  $TRR_S$  4,00;  $TRR_A$  3,72. Analyse  $C_{19}H_{26}O_4$ : Calculé C 71,22; H 8,81. Trouvé C 71,48; H 8,96. IR (film)  $\nu$  C=O 1764, 1740  $cm^{-1}$ . RMN ( $CCl_4$ ) doublet centré à 2,71  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), doublet centré à 2,82  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), singulets à 5,17  $\tau$  (2H), 7,75  $\tau$  (3H), 8,01  $\tau$  (3H), 8,66  $\tau$  (18H).

*5-tert. Butyl-3-méthyl-catéchol*. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré dans un mélange de 6,2 g de 3-méthyl-catéchol (produit commercial, Aldrich) et de 6,25 ml d'alcool butylique tertiaire. Refroidir extérieurement pour que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 20°C. Le mélange se solidifie assez vite. Ajouter de l'eau et extraire au benzène. Laver la solution benzénique à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le benzène sous vide. p.f. 115–117°C (Recristallisé dans l'éther de pétrole 80–100°C) (litt. p.f. 114–115°C<sup>10</sup>). RMN ( $CDCl_3$ ) singulets à 3,26  $\tau$  (2H), 7,76  $\tau$  (3H), 8,75  $\tau$  (9H). En plus il y a un pic large vers 5  $\tau$  dû aux deux protons phénoliques.

*5-tert. Butyl-3-méthyl-o-benzoquinone (III)*. Préparée à partir de *5-tert. butyl-3-méthyl-catéchol* à l'aide d'oxyde d'argent à la manière de Flaig *et al.*<sup>9</sup> Purifier le produit obtenu par chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme). p.f. 62–63°C (Recristallisée dans l'éther de pétrole 40–60°C) (litt. p.f. 59–60°C;<sup>10</sup> p.f. 61–62°C<sup>11</sup>).

*Diacétate du 5-tert. butyl-3-méthyl-catéchol (VI)*. Acétyler le *5-tert. butyl-3-méthyl-catéchol* à l'aide de l'anhydride acétique et de la pyridine. p.f. 94–96°C (Recristallisé dans l'éthanol).  $TRR_S$  2,22;  $TRR_A$  2,03. Analyse  $C_{15}H_{20}O_4$ : Calculé C 68,16; H 7,63. Trouvé C 68,10; H 7,81. RMN ( $CCl_4$ ) doublet centré à 3,04  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), doublet centré à 3,12  $\tau$  (1H) ( $J=2,5$  cps), singulets à 7,81  $\tau$  (6H), 7,85  $\tau$  (3H), 8,68  $\tau$  (9H).

*Acétate 2-acétoxy-5-tert. butyl-3-méthyl-benzylrique (VII)*. Laisser 16,4 g de *4-tert. butyl-2-méthyl-phénol* (produit commercial, Aldrich) dans 100 ml de soude (caustique) 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. Laver la solution étherée à l'eau, sécher sur sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide. Acétyler de 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 distillation sous vide. p.éb. 142–144°C/2 mm.  $TRR_S$  2,67;  $TRR_A$  2,77. Analyse  $C_{16}H_{22}O_4$ : Calculé C 69,04; H 7,97. Trouvé C 69,50; H 7,92. IR (film)  $\nu$  C=O 1764, 1738  $cm^{-1}$ . RMN ( $CCl_4$ ) singulets à 2,86  $\tau$  (2H), 5,08  $\tau$  (2H), 7,84  $\tau$  (3H), 7,91  $\tau$  (3H), 8,10  $\tau$  (3H), 8,70  $\tau$  (9H).

## 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 éventuels<sup>3,5</sup>) par la chromatographie sur colonne (gel de silice G/chloroforme).

*3,5-Di-tert. butyl-o-benzoquinone (II)*. 2,20 g de *3,5-di-tert. butyl-o-benzoquinone* donne 2100 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse contient entre autres le diacétate du *3,5-di-tert. butyl-catéchol (IV)* ( $TRR_S$  3,20;  $TRR_A$  2,80) et en quantité plus faible l'acétate *2-acétoxy-3,5-di-tert. butyl-benzylrique (V)* ( $TRR_S$  4,00;  $TRR_A$  3,72).

*5-tert. Butyl-3-méthyl-o-benzoquinone (III)*. 1,78 g de *5-tert. butyl-3-méthyl-o-benzoquinone* donne 1000 mg de mélange purifié qui, selon la chromatographie en phase gazeuse contient entre autres le diacétate du *5-tert. butyl-3-méthyl-catéchol (VI)* ( $TRR_S$  2,22;  $TRR_A$  2,03) et en quantité beaucoup plus faible l'acétate *2-acétoxy-5-tert. butyl-3-méthyl-benzylrique (VII)* ( $TRR_S$  2,67;  $TRR_A$  2,77).

Ce travail a bénéficié d'une bourse accordée par le fonds de *Neste Oy (Neste Oy:n säätiö tutkimus- ja korkeakouluopetustytön tukemiseksi)*.

## 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. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2807.
5. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 70.
6. Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 1643.
7. Schulze, H. et Flaig, W. *Ann.* **575** (1952) 240.
8. Flaig, W., Ploetz, T. et Biergans, H. *Ann.* **597** (1955) 204.
9. Takacs, F. *Monatsh.* **95** (1964) 977; *Chem. Abstr.* **61** (1965) 14567c.
10. Müller, E., Günter, F. et Rieker, A. *Z. Naturforsch.* **18b** (1963) 1003.
11. Magnusson, R. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 766.

Reçu le 3 mai, 1968.