

Sur les Réactions des Quinones avec les Anhydrides d'Acides Carboxyliques

Partie VII.* Sur les Réactions de la Diméthoxy-2,5 et -2,6 Benzoquinone-1,4 avec l'Anhydride Isobutyrique **

MAURI LOUNASMAA

Département de Chimie, Université d'Oulu, Oulu, Finlande

Le comportement de la diméthoxy-2,5 et -2,6 benzoquinone-1,4 dans l'anhydride isobutyrique en présence d'isobutyrate de sodium a été étudié. Les résultats du présent mémoire sont comparés avec ceux obtenus antérieurement dans le cas de l'anhydride acétique, et les mécanismes des réactions des quinones avec les anhydrides d'acides carboxyliques sont discutés.

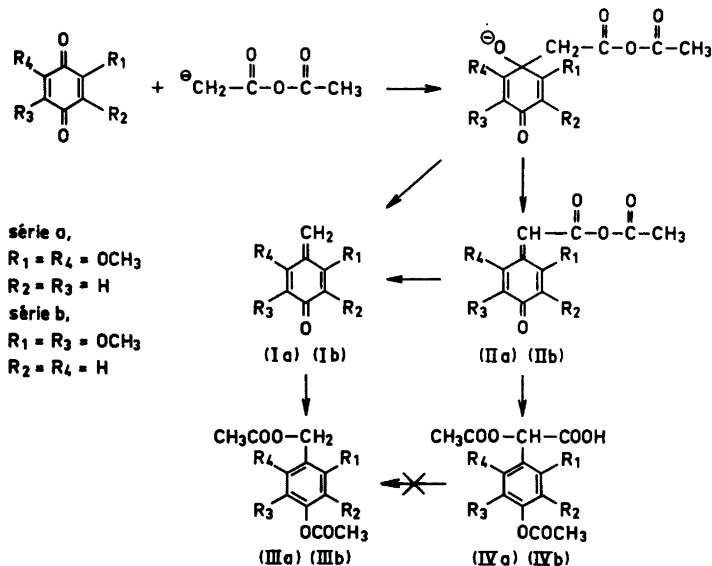
Dans les mémoires précédents de cette série,¹⁻⁶ nous avons exposé des résultats concernant le comportement d'un certain nombre de quinones, dans l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium. Nous avons montré que les groupements carbonyles des quinones réagissent en général, dans les conditions utilisées, en formant des acétates acétoxy-benzyliques. Pour la formation de ces composés, nous avons proposé une condensation selon Perkin, suivie de l'addition de l'anhydride acétique. Suivant que l'addition soit précédée ou non par une décarboxylation, on obtient des produits différents (III et IV).

Dans le présent mémoire, nous exposons quelques résultats concernant le comportement de la diméthoxy-2,5 et -2,6 benzoquinone-1,4 dans l'anhydride isobutyrique, qui semblent confirmer les mécanismes proposés.

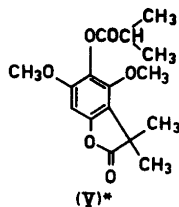
Dans le cas de la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4, nous avons obtenu, avec un rendement de 80 %, un produit incolore, qui, après purification chromatographique sur colonne (gel de silice/chloroforme) et après recristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 104°C. Il s'agit d'un monoisobutyrate, pour

* Partie VI, voir Réf. 6.

** Les résultats présentés ont fait l'objet d'une communication aux Journées de Chimie Organique d'Orsay de la Société Chimique de France, le 18 septembre 1970.



lequel nous proposons la structure (V) de l'oxo-2 dihydro-2,3 diméthyl-3,3 diméthoxy-4,6 isobutyryloxy-5 benzofuranne ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$).



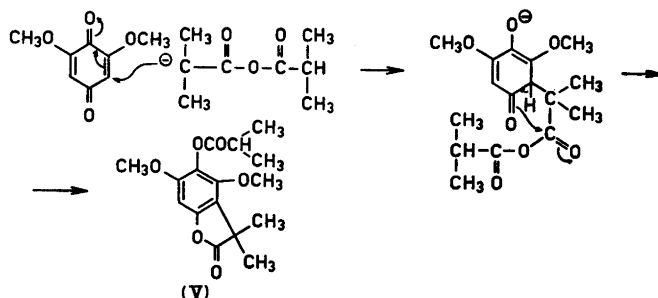
Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 308, correspondant à la formule $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Les autres pics importants sont à $M^+ - 70$ (m/e 238) et $M^+ - 70 - 28$ (m/e 210). Ils résultent d'un clivage du groupement isobutyryloxy sous forme de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, suivie par la perte de CO. L'existence de forts pics métastables à m/e 183,9 et 185,3 semble confirmer cette séquence de coupure.

Le spectre de RMN montre des singulets à 3,49 τ (1H) (proton aromatique), 6,14 τ (3H) ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 6,23 τ (3H) ($-\text{O}-\text{CH}_3$) et 8,44 τ (6H) ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$). En plus, il y a un septuplet d'un proton à 7,15 τ (J 7 cps) (proton du $-\text{CH}-$ du groupement isopropyle couplé avec les deux méthyles) et un doublet de six protons à 8,65 τ (J 7 cps) (protons équivalents des deux méthyles du groupement isopropyle couplés avec le proton du $-\text{CH}-$).

Le spectre IR est en bon accord avec la structure proposée, montrant deux bandes dues au $\nu \text{C}=\text{O}$ à 1812 cm^{-1} (lactone) et à 1758 cm^{-1} (ester).

* Pour plus de clarté, nous avons conservé le noyau d'origine quinonique comme base dans la présentation des formules.

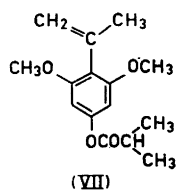
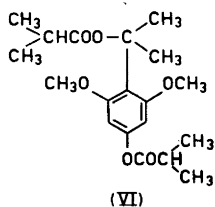
Pour la formation de ce composé on peut envisager une addition-1,4, suivie d'une cyclisation.



Les résultats obtenus antérieurement,⁵ en utilisant l'anhydride acétique, ont montré que pour fournir l'acétate diméthoxy-2,6 acétoxy-4 benzylique (IIIa), il est nécessaire que la décarboxylation de l'intermédiaire (IIa) (ou celle de son précurseur) ait lieu avant l'addition de l'anhydride acétique. Ces résultats ont été interprétés comme l'indice de deux réactions concurrentes.

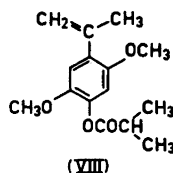
Dans le cas de l'anhydride isobutyrique, il n'y a plus, après l'addition nucléophile initiale, d'hydrogène disponible pour la formation d'un intermédiaire du type IIa. Pour obtenir d'un dérivé de la méthylène-quinone (Ia), il faut que la décarboxylation ait lieu avant la seconde addition. Donc, l'une des deux réactions concurrentes supposées est bloquée.

Nous n'avons pu isoler du mélange réactionnel, ni l'isobutyrate diméthoxy-2,6 isobutyryloxy-4 diméthyl- α,α benzylique (VI), ni l'isopropényl diméthoxy-2,6 isobutyryloxy-4 benzène (VII) (*cf.* plus loin), ce qui semble indiquer que la décarboxylation, dans les conditions utilisées, est fortement empêchée. Quoique les cas utilisant l'anhydride acétique et l'anhydride isobutyrique ne soient pas tout-à-fait identiques, les résultats obtenus avec l'anhydride isobutyrique nous semblent indiquer que le faible rendement (vers 4 %)⁵ de l'acétate diméthoxy-2,6 acétoxy-4 benzylique (IIIa) dans le cas de l'anhydride acétique n'est pas en premier lieu dû à la rapidité de l'addition de l'anhydride acétique dans l'intermédiaire (IIa), mais plutôt au blocage presque total de la décarboxylation.



Dans le cas de la diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4, nous avons obtenu, avec un rendement de 55 %, une huile légèrement jaunâtre, purifiée par la

chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme). Il s'agit d'un mono-isobutyrate, pour lequel nous proposons la structure (VIII) de l'isopropényl diméthoxy-2,5 isobutyryloxy-4 benzène ($C_{15}H_{20}O_4$).

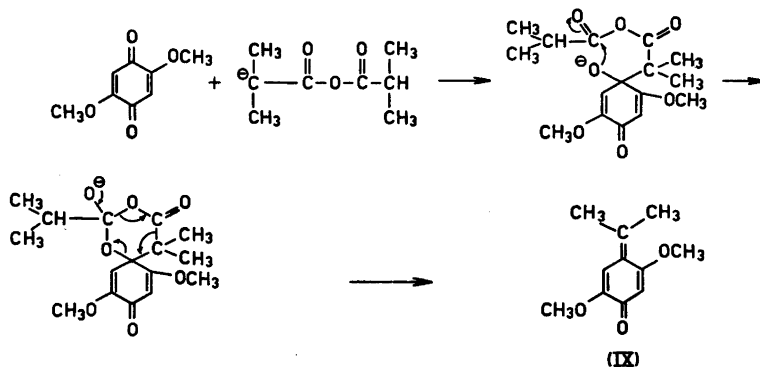


Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 264, correspondant à la formule $C_{15}H_{20}O_4$. (La mesure de masse précise à haute résolution a donné la valeur 264,132; calculé pour $C_{15}H_{20}O_4$ 264,136.) Il y a aussi des pics importants à m/e 194 et 179, qui résultent du clivage du groupement isobutyryloxy sous forme de $(CH_3)_2C=C=O$, suivi par la perte de CH_3 . Ces faits sont confirmés par la présence d'appréciables pics métastables à m/e 142,5 et 165,2.

Le spectre de RMN montre des singulets à 3,22 τ (1H) (proton aromatique), 3,44 τ (1H) (proton aromatique) et 6,28 τ (6H) ($-O-CH_3$). En plus, il y a

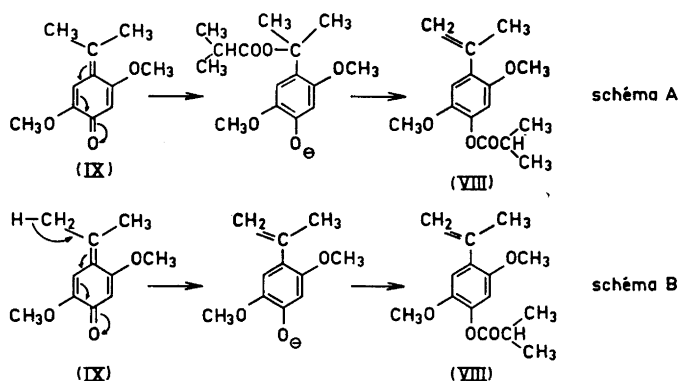
deux multiplets d'un proton, presque superposés, à 4,90 τ et 4,96 τ [$CH_2=C-$, *cis* et *trans*, couplés entre eux (couplage géminal) comme aussi avec le $-CH_3$ (couplage allylique)], un septuplet d'un proton à 7,21 τ (J 7 cps) (proton du $-CH-$ du groupement isopropyle couplé avec les deux méthyles), un multiplet de trois protons à 7,92 τ ($CH_3-C=$ couplés avec les protons non équivalents du $CH_2=C-$) et un doublet de six protons à 8,69 τ (J 7 cps) (protons équivalents des deux méthyles du groupement isopropyle, couplés avec le proton du $-CH-$).

Les bandes du spectre IR à 3080 cm^{-1} ($\nu_{as}=CH_2$), 1764 cm^{-1} ($\nu C=O$), 1634 cm^{-1} ($\nu C=C$; méthylène terminal) et 1590 cm^{-1} ($\nu C=C$) sont en accord avec la structure proposée.



Comme l'ont montré les expériences antérieures avec l'anhydride acétique,⁵ la décarboxylation de l'intermédiaire du type II (ou celle de son précurseur) a lieu plus facilement dans le cas de la diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4 que dans celui de la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4. La formation du composé (VIII), que l'on peut envisager de la manière suivante, est en accord avec ces résultats.

Après la formation de l'intermédiaire (IX) il y a deux possibilités, soit l'addition de l'anhydride isobutyrique, suivie d'une élimination (schéma A), soit l'élimination d'un proton de l'un des deux méthyles du groupement isopropyle (schéma B).



Quel que soit le cas réel dans cette dernière étape de la réaction, la nécessité d'existence de l'intermédiaire IX dans la formation de l'isopropényl diméthoxy-2,5 isobutyryloxy-4 benzène (VIII) semble confirmer le mécanisme proposé antérieurement.⁵

Dans les deux cas décrits, le mélange réactionnel contient en faible rendement le diisobutyrate de l'hydroquinone correspondante Xa, Xb (*cf.* Réf. 4 et 5).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés avec un microscope Reichert et ne sont pas corrigés.

Les spectres de RMN ont été réalisés avec un appareil Varian 60, en utilisant CDCl_3 comme solvant, et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

Les spectres de masse ont été mesurés sur un spectromètre Hitachi Perkin-Elmer RMU-6E.

Les microanalyses ont été effectuées au service du Dr. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, République Fédérale Allemande.

Préparation des produits de références

Diisobutyrate de diméthoxy-2,6 hydroquinone (Xa). Estérifier réductivement la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 à l'aide de l'anhydride isobutyrique, de la poudre de zinc et de l'isobutyrate de sodium. Ajouter de l'eau, neutraliser par le bicarbonate de

sodium et extraire à plusieurs reprises au chloroforme. Laver la solution chloroformique à l'eau, sécher sur carbonate de potassium et évaporer le solvant sous vide. Huile visqueuse qui se solidifie en ajoutant un peu d'éther de pétrole, p.f. 63°C. Le spectre de RMN montre un singulet à 3,66 τ (2H), un singulet à 6,26 τ (6H), un septuplet à 7,26 τ (1H) (J 7 cps), un septuplet à 7,28 τ (1H) (J 7 cps), un doublet à 8,68 τ (6H) (J 7 cps) et un doublet à 8,70 τ (6H) (J 7 cps). Analyse $C_{16}H_{22}O_6$: Calculé C 61,92; H 7,15. Trouvé C 61,80; H 6,75.

Diisobutyrate de diméthoxy-2,5 hydroquinone (Xb). Préparer à partir de la diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4 comme dans le cas du diisobutyrate de diméthoxy-2,6 hydroquinone-1,4 (Xa). p.f. 94°C. Le spectre de RMN montre un singulet à 3,30 τ (2H), un singulet à 6,27 τ (6H), un septuplet à 7,21 τ (2H) (J 7 cps) et un doublet à 8,70 τ (12H) (J 7cps). Analyse $C_{16}H_{22}O_6$: Calculé C 61,92; H 7,15. Trouvé C 61,82; H 7,06.

Réactions des quinones avec l'anhydride isobutyrique

Mode opératoire général. Porter le mélange de la quinone (0,01 mol), de l'isobutyrate de sodium (3 g) et de l'anhydride isobutyrique (50 ml) à 140°C pendant 20 h. Ajouter de l'eau, neutraliser par bicarbonate de sodium et extraire à plusieurs reprises au chloroforme. Laver la solution chloroformique d'abord avec une solution diluée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. Sécher sur carbonate de potassium et évaporer le solvant sous vide.

Diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4. 1,68 g de diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 donne 3,6 g de mélange brut, qui est fractionné par chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme). On obtient 2,5 g d'une huile visqueuse, qui se solidifie assez vite, p.f. 104°C (éther de pétrole). Analyse $C_{16}H_{20}O_6$: Calculé C 62,32; H 6,54. Trouvé C 62,05; H 6,28. Les résultats analytiques, donnés principalement dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit de l'oxo-2 dihydro-2,3 diméthyl-3,3 diméthoxy-4,6 isobutyryloxy-5 benzo-furanne (V).

Parmi les autres fractions non identifiées, on obtient avec un faible rendement le diisobutyrate de diméthoxy-2,6 hydroquinone (Xa), identifié par son spectre de RMN comme aussi par la chromatographie sur couche mince.

Diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4. 1,68 g de diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4 donne 2,2 g de mélange brut, qui est fractionné par chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme). On obtient 1,45 g d'une huile visqueuse. Analyse $C_{16}H_{20}O_6$: Calculé C 68,16; H 7,63. Trouvé C 68,30; H 7,39. Les résultats analytiques, donnés principalement dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit de l'isopropényl diméthoxy-2,5 isobutyryloxy-4 benzène (VIII).

Comme dans le cas précédent, on obtient avec un faible rendement le diisobutyrate de diméthoxy-2,5 hydroquinone (Xb), identifié par son spectre de RMN et par la chromatographie sur couche mince.

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. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 3191.

Reçu le 6 octobre 1970.