

SUR LES REACTIONS DES QUINONES AVEC L'ANHYDRIDE ACETIQUE
EN PRESENCE D'ACETATE DE SODIUM.

PARTIE III *. SUR LES REACTIONS DE LA 2,6-DIMETHOXY-p-BENZOQUINONE.

Mauri Lounasmaa

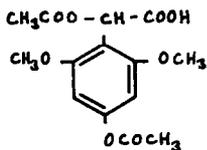
Département de Chimie, Université Technique de Helsinki,
Otaniemi, Finlande

(Received in Belgium 30 June 1967)

Dans le cadre de nos recherches sur le comportement des quinones dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium (1,2,3) nous avons examiné la 2,6-diméthoxy-p-benzoquinone.

Après avoir refluxé le mélange réactionnel plusieurs heures, nous avons ajouté de l'eau et isolé par le chloroforme un produit incolore qui, après une recristallisation dans l'acide acétique glacial fond à 149-150°C.

Il s'agit d'un diacétate acide pour lequel nous proposons la structure de l'acide acétoxy-(4-acétoxy-2,6-diméthoxy)-phényl-acétique (I) (C₁₄H₁₆O₈).



(I)

* Les références (1) et (2) sont considérées comme les parties I et II.

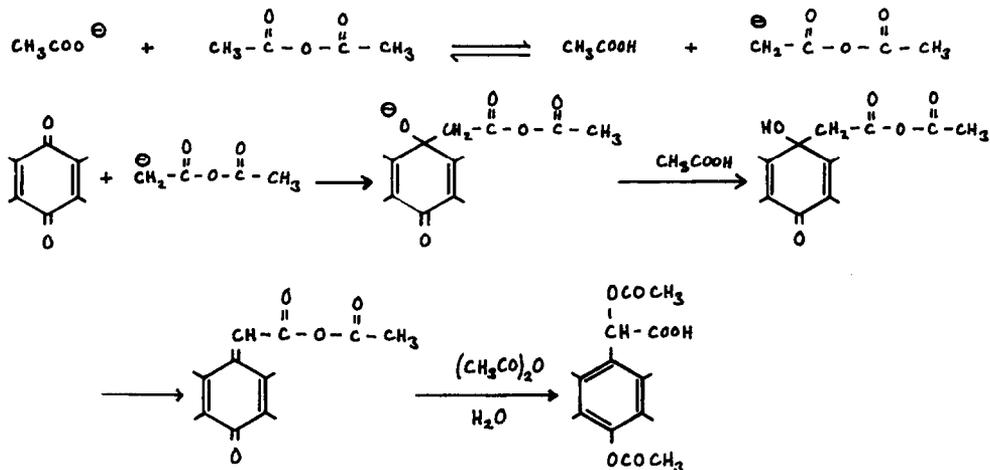
Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 312 correspondant à la formule $C_{14}H_{16}O_8$. Les forts pics à m/e 267 (312-45), 225 (267-42) et 183 (225-42) semblent indiquer une fragmentation consécutive. Cette séquence de coupure est confirmée par les pics métastables à m/e 230, 190,5 et 149. La fragmentation préférée semble donc être la perte du groupement carboxyle (-COOH) suivie par la coupure des acétoxy (CH_2CO).

Dans le spectre de RMN ($CDCl_3$) il y a des singulets à $-0,98 \tau$ (1H) (-COOH), $3,25 \tau$ (1H) (-CO-O-CH-CO-O-), $3,66 \tau$ (2H) (protons aromatiques), $6,21 \tau$ (6H) (-O- CH_3), $7,73 \tau$ (3H) (-O-CO- CH_3) et $7,88 \tau$ (3H) (-O-CO- CH_3).

Le spectre IR montre trois bandes dues au ν C=O : à 1764 , 1744 et 1714 cm^{-1} . Dans la région de $2500-2800 \text{ cm}^{-1}$ il y a plusieurs bandes faibles, caractéristiques d'un acide carboxylique (4).

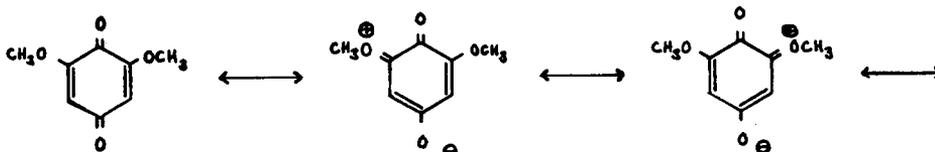
L'analyse élémentaire est en bon accord avec la structure proposée (Trouvé C 53,94%, H 5,13%; Calculé pour $C_{14}H_{16}O_8$ C 53,84%, H 5,16%).

Pour la formation de ce composé on peut envisager le mécanisme suivant, analogue à celui proposé par Bloom (5) pour la réaction de la 9,10-phénanthrène-quinone avec l'anhydride acétique.



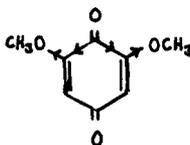
Il est à attendre que dans cette addition nucléophile l'anion formé à partir de l'anhydride acétique attaque de préférence le plus positif des carbones dans les deux carbonyles. Lequel des deux carbones sera le plus positif, dépend des effets mésomères et inductifs des substituants.

Dans le cas de la 2,6-diméthoxy-p-benzoquinone les groupements méthoxyles affaiblissent le caractère électropositif du carbone dans le groupement carbonyle en position 4 par un effet mésomère.



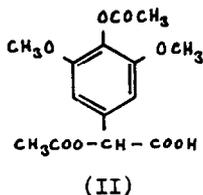
Par conséquent l'atome de carbone en position 1 sera comparativement le plus positif.

L'attraction des électrons des groupements méthoxyles accentue, par un effet inductif, le caractère positif du carbone dans le groupement carbonyle en position 1.

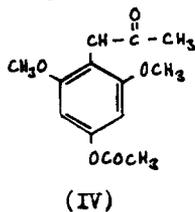
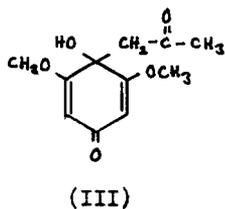


Donc il est à prévoir que c'est le carbonyle en position 1 qui réagira en préférence. Magnusson (6) a présenté un raisonnement analogue pour la réaction des o-quinones avec l'acétone en présence d'oxyde d'aluminium.

Avec les résultats analytiques mentionnés ci-dessus on peut donc assigner la structure (I) pour le produit obtenu. Pourtant l'existence de l'autre isomère possible (II), en faible quantité, dans la liqueur-mère n'est pas tout-à-fait exclue.



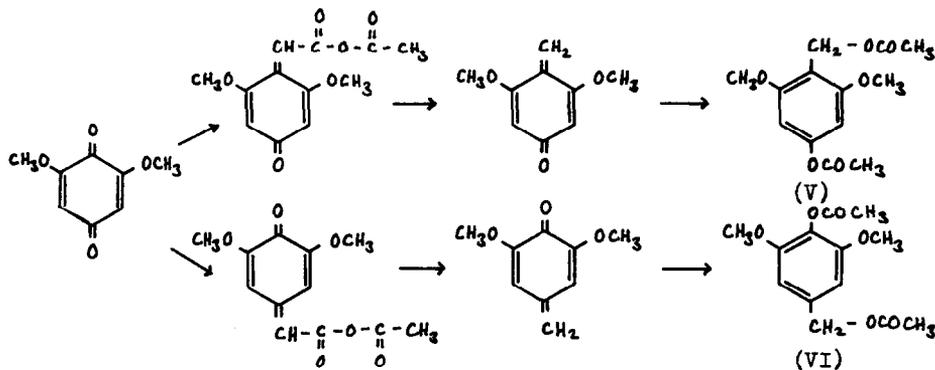
Seshadri et coll. (7) ont montré que la 2,6-diméthoxy-p-benzoquinone forme avec l'acétone un produit d'addition (III). Avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium ce produit donne un diacétate, pour lequel ils ont proposé la structure suivante (IV).



Ils suggèrent que l'acétylation dans ces conditions cause une déshydratation et une addition de l'anhydride acétique.

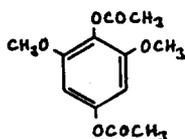
En relation avec le travail sur la structure de "l'hexa-acétate de l'acide dihydroisothéléphorique" (1) nous avons proposé la formation de cet "hexa-acétate" comme le résultat d'une condensation selon Perkin suivie de décarboxylation et de l'addition de l'anhydride acétique.

Par analogie avec ce cas on pouvait obtenir à partir de la 2,6-diméthoxy-p-benzoquinone, au moins formellement, les deux acétates benzyliques (V) et (VI).



En effet, nous avons constaté que "le produit incolore", décrit plus haut, contient avant sa recristallisation dans l'acide acétique glacial, au moins deux autres produits, en faible quantité. Ces produits, séparés et purifiés par la chromatographie sur colonne (gel de silice G / chloroforme) fondent à 127°C (recristallisé dans l'acide acétique glacial) et à 85°C (recristallisé dans le toluène).

Le premier produit (p.f. 127°C) est identique au diacétate de 2,6-diméthoxyhydroquinone (VII).



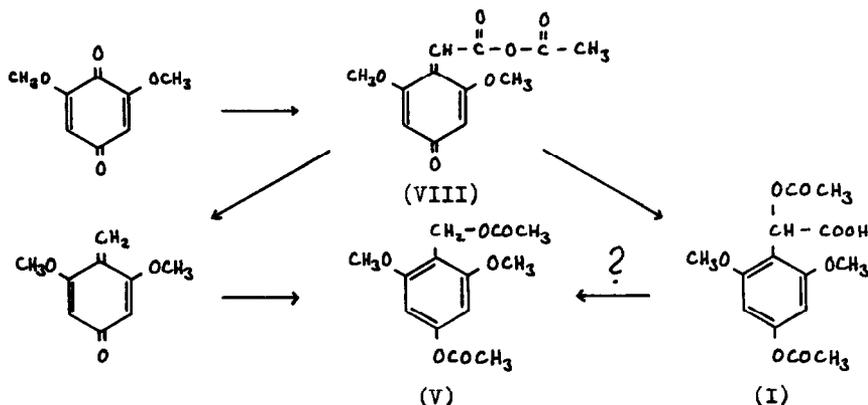
(VII)

Le spectre de RMN (CCl_4) du deuxième produit (p.f. 85°C) avec les singulets à 3,74 τ (2H), 4,98 τ (2H), 6,20 τ (6H), 7,78 τ (3H) et 8,04 τ (3H) montre qu'il s'agit d'un des deux acétates benzyliques possibles (V) ou (VI).

Selon le raisonnement sur la réactivité des deux carbonyles de la 2,6-diméthoxy-p-benzoquinone dans l'addition nucléophile, présenté plus haut, il est à attendre que le présent produit soit l'acétate 2,6-diméthoxy-4-acétoxy-benzylique (V).

Pour en avoir la certitude, nous avons préparé l'autre isomère (VI) en acétylant l'alcool syringique par l'anhydride acétique en présence de pyridine. Le produit (p.éb. 172-176°C/1 mm; se solidifie en refroidissant) donne un spectre de RMN (CCl_4) avec les singulets à 3,50 τ (2H), 5,04 τ (2H), 6,22 τ (6H), 7,76 τ (3H) et 7,96 τ (3H). Donc il n'est pas identique avec le spectre précédent et par conséquent le produit obtenu (p.f. 85°C) est, comme prévu, l'acétate 2,6-diméthoxy-4-acétoxy-benzylique (V).

Selon les deux mécanisme présentés ci-dessus, nous avons donc supposé qu'il y a un intermédiaire commun (VIII) pour la formation des deux composés (I) et (V).



Il sera intéressant de savoir si le produit (I), de son côté, est un intermédiaire (ou un intermédiaire hydrolysé pendant l'isolement) pour la formation

de (V) par une seconde voie, ou s'il y a tout simplement deux réactions concurrentes. L'étude sur ce sujet est en cours.

Le spectre de masse a été exécuté sur spectrographe A.E.I. MS-9. Les spectres de RMN ont été réalisés avec l'appareil Varian A 60. Le spectre IR a été effectué (produit en pastille de KBr) sur spectrographe Perkin-Elmer 125.

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

Nous remercions M. J.Gripenberg, Professeur Associé, Université Technique de Helsinki, pour une discussion fructueuse, ainsi que Dr. B.C.Das, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, France, pour le spectre de masse

Bibliographie

1. J.Gripenberg et M.Lounasmaa, Acta Chem. Scand. 20 2202 (1966)
2. M.Lounasmaa, Acta Chem. Scand. 20 2304 (1966)
3. M.Lounasmaa, Sous préparation
4. K.Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, San Francisco, 1962, p. 43
5. S.M.Bloom, J. Am. Chem. Soc. 83 3808 (1961)
6. R.Magnusson, Acta Chem. Scand. 14 1643 (1960)
7. M.G.Sarngadharan et T.R.Seshadri, Tetrahedron 22 739 (1966) et les publications antérieures dans cette série. Voir aussi R. Magnusson, Acta Chem. Scand. 12 791 (1958)