

UN NOUVEAU PRODUIT NATUREL :

DIMETHOXY-1,4 NITRO-2 TRICHLORO-3,5,6 BENZENE.

Daniel Butruille et Xorge A. Dominguez.

Departamento de Química, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Sucursal de Correos "J" Monterrey, N.L., Mexique.

(Received in France 10 December 1971; received in UK for publication 16 December 1971)

Au cours d'une étude du champignon parasite Fomes robiniae (Murr.) Sacc. et D. Sacc. (Polyporacées), on a isolé plusieurs produits aromatiques chlorés dont un, le diméthoxy-1,4 nitro-2 trichloro-3,5,6 benzène est un nouveau produit naturel, non encore décrit dans la littérature chimique.

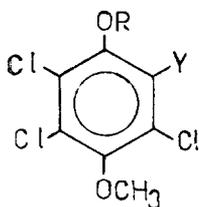
La chromatographie sur colonne d'acide silicique des extraits d'éther de pétrole et d'éthanol du champignon finement broyé a permis d'isoler dans les premières fractions éluées par l'éther de pétrole un mélange de produits aromatiques chlorés. Le moins polaire,  $F=162-163^{\circ}\text{C}$ , présente un spectre r.m.n. avec un seul signal à  $\delta=3,9$  ppm, ( $\text{CDCl}_3$ ), une absorption dans l'u.v. à 210 nm (EtOH), ( $\epsilon = 27940$ ) et le spectre de masse permet d'établir la présence de 4 atomes de chlore, avec  $M=274$  pour l'isotope 35. La mesure en haute résolution donne la formule moléculaire  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$  (masse mesurée 273,9116; masse calculée 273,9122 pour l'isotope 35 du chlore);<sup>1</sup> ce produit s'est avéré identique au diméthoxy-1,4 tetrachloro-2,3,5,6 benzène (I), déjà isolé d'une autre espèce de Fomes,<sup>2</sup> et identifié comme éther méthylique de l'antibiotique drosophiline (II)<sup>3</sup>.

Le produit suivant en ordre de polarité, (III),  $F=115-116^{\circ}\text{C}$ , exhibe deux singulets voisins à  $\delta=3,98$  et à  $\delta=4,01$  ppm dans son spectre de r.m.n. Le spectre de masse indique la présence de trois chlores pour le pic moléculaire,  $M=285$  pour l'isotope 35. Le spectre i.r. indique à  $1540\text{ cm}^{-1}$  la présence d'un groupement nitro aromatique. La mesure en haute résolution permet d'établir une formule moléculaire  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}_3$  (masse mesurée 284,936; masse calculée 284,936 pour l'isotope 35 du chlore), formule confirmée par l'analyse élémentaire.

La réduction catalytique (Pd/C en éthanol) donne un solide de  $F=78-80^{\circ}\text{C}$  dont le spectre i.r. ne montre plus la bande à  $1540\text{ cm}^{-1}$ , remplacée par une autre de moindre intensité à  $1585\text{ cm}^{-1}$ . De façon prévisible, le groupe  $-\text{NH}_2$  n'apparaît pas nettement dans le spectre de r.m.n.<sup>4</sup> Ce produit, diméthoxy-2,5 trichloro-3,4,6 aniline (IV) a pu être acétylé dans les conditions habituelles pour donner la N-acétyl diméthoxy-2,5 trichloro-3,4,6 aniline, (V),  $F=170-172^{\circ}\text{C}$ ,

caractérisée dans l'i.r. par la bande amide à  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de r.m.n. montre le signal du groupement  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  à  $\delta=2,31$  ppm. (Tous les spectres en  $\text{CDCl}_3$ , avec TMS comme référence interne.).<sup>5</sup>

6 isomères aromatiques de formule  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}_3$  sont possibles. Deux ont été décrits, l'un avec les deux groupements méthoxy en ortho<sup>6</sup>, l'autre en meta<sup>7</sup>. Les deux ont  $F=95-96^\circ\text{C}$ . Pour éliminer trois des isomères restant et choisir la structure du produit naturel, on peut se baser sur des arguments de r.m.n. et de spectrométrie de masse, qui seront développés dans une autre publication. La position para des deux groupements méthoxy de III a été démontrée par synthèse à partir du diméthoxy-1,4 nitro-2 benzène<sup>8</sup>. La chlora-tion à température ordinaire, en présence de fer comme catalyseur a donné un produit dont le point de fusion, le point de fusion mixte, la chromatographie comparative sur couche mince et l'analyse spectroscopique démontrent l'identité avec le produit naturel. Les détails de la synthèse seront publiés prochainement.



- I : R =  $\text{CH}_3$ ; Y = Cl  
 II : R = H ; Y = Cl  
 III : R =  $\text{CH}_3$ ; Y =  $\text{NO}_2$   
 IV : R =  $\text{CH}_3$ ; Y =  $\text{NH}_2$   
 V : R =  $\text{CH}_3$ ; Y =  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

**Remerciements** : Nous tenons à remercier tout spécialement Mr. Gérard Teller du Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg pour l'obtention des spectres de masse et des mesures en haute résolution.

#### Références

- 1/ X.A. Dominguez, D. Butruille, F. Gómez Parra et C. Reyes, Anales de Química, (Madrid), sous presse.
- 2/ P. Singh et S. Rangaswani, Tetrahedron Letters, 1966, 1229.
- 3/ F. Kavanagh, A. Hervey et W.J. Robbins, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 38, 555, 1952.
- 4/ cf. catalogue Varian (1963) spectre N° 508, Vol.2.
- 5/ Les points de fusion ont tous été pris en capillaires scellés.
- 6/ H. Cousin, C.R. Acad. Sci. Paris, 134, 290, 1902.
- 7/ G. Castelfranchi et E. Perrotti, Ann. Chim., (Rome), 47, 1201, (1957).
- 8/ R. Robinson et J.C. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 392.