

12. Klevens, H. B. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **30** (1953) 79.
 13. Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B.-I. and Isemura, T. *Colloid Surfactants*, Academic, New York and London 1963, p. 54.
 14. Stigter, D. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3603.
 15. Svanson, S. E. and Forslind, E. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2149.
 16. Abragam, A. and Pound, R. V. *Phys. Rev.* **92** (1953) 943.
 17. Götz, K. G. and Heckman, K. *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **20** (1959) 42.

Received September 23, 1966.

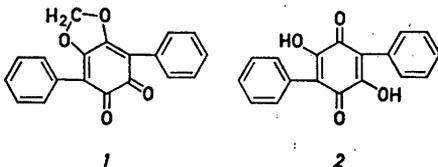
Sur la Structure d'un Dérivé Acétylé de la Phlébiarubrone

MAURI LOUNASMAA*

*Institut de Chimie des Substances Naturelles
Gif-sur-Yvette (Essonne), France*

Il y a quelques années McMorris et Anchel¹ ont isolé d'une culture du champignon *Phlébia strigosozonata* un pigment rouge, nommé phlébiarubrone, pour lequel ils ont proposé la structure (1) d'une 3,6-diphényl-4,5-méthylènedioxy-1,2-benzoquinone.

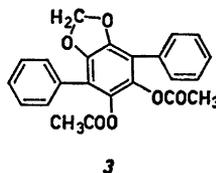
Un peu plus tard, la structure proposée fut confirmée par Gripenberg² par synthèse à partir de l'acide polyporique (2).



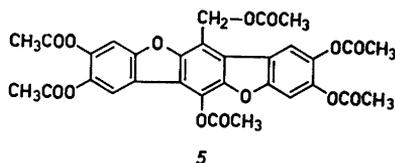
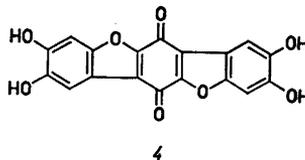
McMorris et Anchel¹ ont constaté qu'avec l'acétate de sodium et l'anhydride acétique la phlébiarubrone donne un

* Adresse permanente: Département de Chimie, Institut de Technologie, Helsinki, Finlande.

diacétate incolore (p.f. 115–117°C) non identique au leucoacétate normal (3) obtenu avec l'anhydride acétique et la poudre de zinc en présence de pyridine.

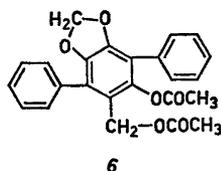


Il y a peu de temps, Gripenberg et Lounasmaa³ ont montré que l'acide théléphorique (4) dans l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium et à reflux donne le 2,3,6,8,9-penta-acétoxy-12-(acétoxy-méthyl)-benzo-[1,2-b;4,5-b']-bisbenzofurane (5). Cette réaction anormale a été expliquée comme le résultat d'une condensation selon Perkin suivie de décarboxylation et de l'addition de l'anhydride acétique.³



Comme il nous semblait possible que dans le cas de la phlébiarubrone il pouvait s'agir d'une réaction analogue, nous avons répété son acétylation en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium.

Nous avons obtenu, avec un rendement de 80 %, un produit incolore qui, après une purification chromatographique sur colonne (gel de silice G/benzène) et après une recristallisation dans l'éthanol absolu, fond à 116–117°C. Il s'agit d'un diacétate pour lequel nous proposons la structure (6) du 1-acétoxy-2-(acétoxy-méthyl)-3,6-diphényl-4,5-méthylènedioxy-benzène (C₂₄H₂₀O₆).



Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 404 correspondant à la formule $C_{24}H_{20}O_6$. Les autres pics importants sont à $M^+ - 42$ (m/e 362) et $M^+ - 42 - 60$ (m/e 302). Par analogie avec le cas du 2,3,6,8,9-pentaacétoxy-12-(acétoxy-méthyl)-benzo-[1,2-b;4,5-b']-bisbenzofurane³ la fragmentation préférée semble être la coupure du groupement acétoxy aromatique (CH_2CO) suivie par la perte de l'acétoxy aliphatique sous forme de CH_3COOH . L'existence de forts pics métastables à m/e 324,5 et 252 semble confirmer cette séquence de coupure mais il existe aussi un pic à m/e 319 correspondant à $M^+ - 42 - 43$.

Le spectre RMN montre un singulet de deux protons à τ 4,07 ($-O-CH_2-O-$), un singulet de deux protons à τ 5,10 ($-CH_2-O-CO-$) et, dans la zone aromatique, dix protons centrés à τ 2,58. En plus, il y a un singulet de six protons à τ 8,03 ($-O-CO-CH_3$). Le déplacement chimique des protons benzyliques ($-CH_2-O-CO-$) du 1-acétoxy-2-(acétoxy-méthyl)-3,6-diphényl-4,5-méthylène-dioxy-benzène (6) (τ 5,10) est très différent de celui du 2,3,6,8,9-pentaacétoxy-12-(acétoxy-méthyl)-benzo-[1,2-b;4,5-b']-bisbenzofurane (5) (τ 4,13).³ Dans celui-ci tous les noyaux sont dans le même plan; dans celui-là les noyaux aromatiques latéraux sont perpendiculaires, ou presque, par rapport au plan du noyau central, donc les substituants sont situés au-dessus de ces noyaux latéraux et, par conséquent, les protons résonnent à une valeur du champ plus élevée.

La structure proposée est confirmée par le spectre IR, qui montre deux maxima dans la région de $\nu C=O$ (1774 cm^{-1} et 1746 cm^{-1}) dont le premier est celui de l'acétate aromatique.

Le spectre IR a été effectué (produit en pastille de KBr) sur spectrographe Unicam SP 100. Le spectre RMN a été réalisé dans le deutérochloroforme avec l'appareil Varian A 60. Le spectre de masse a été exécuté sur spectrographe A.E.I. MS 9.

Acta Chem. Scand. 20 (1966) No. 8

Nous remercions M. J. Gripenberg, Professeur Associé, Institut de Technologie, Helsinki, Finlande, qui nous a fourni un échantillon de la phlébiarubrone synthétique, Dr. B. C. Das (I.C.S.N.) du spectre de masse et M. E. Lederer, Directeur de l'I.C.S.N., de son intérêt.

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

1. McMorris, T. C. et Anchel, M. *Tetrahedron Letters* 1963 335.
2. Gripenberg, J. *Tetrahedron Letters* 1966 697.
3. Gripenberg, J. et Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 2202.

Reçu le 20 août 1966.

Halogenation of Ketones

VI.* On the Deuteration of Butanone-2 in Aqueous Acetate, and Acetate Buffers

CHRISTOFFER RAPPE

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

The enolization of keto-compounds has been carefully studied during the last years.¹⁻³ In most of these investigations the enolization was studied by halogenation reactions. For recent works in this field see Refs. 4-7. However, very recently the present author reported experiments, which indicated that enols do not take part in the halogenation reactions.⁸

In a limited number of publications the enolization of keto-compounds has been studied by deuteration experiments. Hine *et al.* have studied the deuterium exchange of isobutyraldehyde-2-*d* in aqueous buffers of tertiary amines and oxygen bases.⁹ In these buffers they observed large deviations from the Brønsted catalysis equation,

* Part V. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1721.