

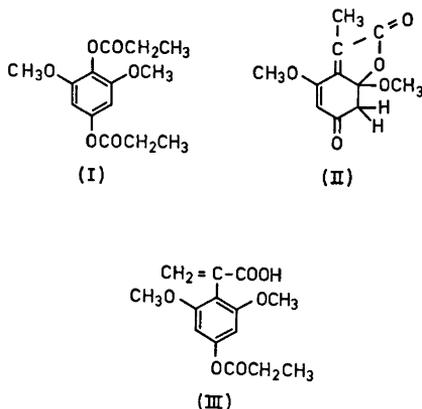
Sur les Réactions des Quinones avec les Anhydrides d'Acides Carboxyliques. Partie IX.*

MAURI LOUNASMAA

Centre National de la Recherche Technique,
Laboratoire de Chimie, SF-02150 Otaniemi,
Finlande

En continuation de nos travaux sur les réactions des quinones avec les anhydrides d'acides carboxyliques en présence du sel de sodium de l'acide correspondant,¹⁻⁸ nous avons étudié le comportement de la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 avec l'anhydride propionique.

Après avoir chauffé le mélange réactionnel plusieurs heures, nous avons ajouté de l'eau et extrait par le chloroforme un mélange à partir duquel nous avons identifié trois produits.



Le premier produit, obtenu en faible rendement, est identique au dipropionate de diméthoxy-2,6 hydroquinone (I).

Pour le deuxième produit, qui, après une recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, fond à 127,5°C, nous proposons la structure (II).

Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 224 correspondant à la formule $C_{11}H_{12}O_6$. Le pic de base à m/e 193 est attribué à l'ion $(M-31)^+$ provenant de la perte du groupement méthoxy sous forme de CH_3O^+ et le pic à m/e 196 à l'ion $(M-CO)^+$. En plus, on

* Partie VIII, voir Réf. 8.

note des pics d'intensité assez grande à m/e 165, 137, 136, 123 et 109.

Dans le spectre de RMN ($CDCl_3$) apparaissent des singulets à τ 4,30 (1H) (proton vinylique), τ 6,06 (3H) ($-OCH_3$), τ 6,84 (3H) ($-OCH_3$) et τ 7,80 (3H) ($CH_3-C=$), ainsi que deux doublets d'un

proton à τ 6,76 (J 16 cps) et τ 7,36 (J 16 cps) (les deux protons non équivalent du $-CH_2-$ couplés entre eux). La valeur de la constante de couplage trouvée pour les deux protons est bien en accord avec un couplage géminal.

Dans le spectre IR (KBr) on observe des bandes, dues aux $\nu C=O$ et $\nu C=C$, à 1762, 1690, 1660 et 1570 cm^{-1} .

Pour le troisième produit, qui, après une recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, fond à 140,5°C, nous proposons la structure (III).*

Le spectre de masse montre, outre le pic moléculaire à m/e 280 ($C_{14}H_{16}O_6$), des pics importants à m/e 224 et 179, qui peuvent être attribués à la perte du groupement propionyloxy sous forme de $CH_3-CH=C=O$ à partir de l'ion moléculaire suivie de la perte de $COOH$. Les pics métastables à m/e 179,3 et 143,1 confirment ces éliminations successives.

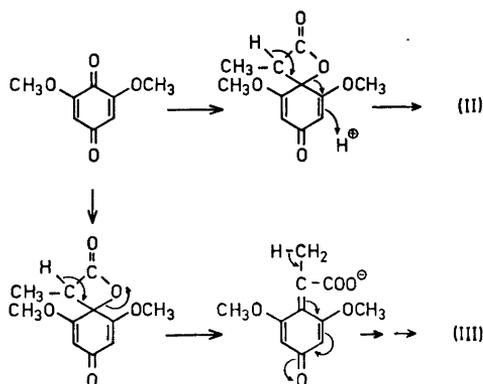
Le spectre de RMN ($CDCl_3$) est caractérisé par des singulets à τ -0,54 (1H) ($-COOH$), τ 3,66 (2H) (protons aromatiques) et τ 6,24 (6H) ($-OCH_3$), ainsi que par deux doublets d'un proton à τ 3,38 (J 1 cps) et τ 4,16 (J 1 cps) ($CH_2=C-$, *cis* et *trans*, couplés entre eux). En plus, on observe un quadruplet de deux protons à τ 7,42 (J 7 cps) et un triplet de trois protons à τ 8,74 (J 7 cps) ($-O-CO-CH_2-CH_3$).

Le spectre IR (KBr) montre quatre bandes, dues aux $\nu C=O$ et $\nu C=C$, à 1760, 1682, 1620 et 1596 cm^{-1} . Dans la région de 2500-2800 cm^{-1} plusieurs faibles bandes sont caractéristiques d'un acide carboxylique.⁹

Quoique la formation des produits (II) et (III) puisse s'expliquer par un mécanisme à six-centres, les résultats récents⁸ sont en faveur d'un intermédiaire β -

* Par analogie avec la réaction entre la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 et l'anhydride acétique,^{3,5} nous avons supposé que c'est le groupement carbonyle en position 1 de la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 qui réagira en préférence. Pourtant, les données analytiques présentées pour le troisième produit, n'excluent pas l'autre possibilité.

lactonique. Ainsi peut-on postuler le schéma suivant pour la formation de ces produits.



Partie expérimentale.

Les points de fusion ont été mesurés avec un appareil Mettler FP1. Les spectres de masse ont été exécutés sur un spectrographe A.E.I. MS-9. Les spectres de RMN ont été réalisés avec un appareil Varian T-60 en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les spectres IR ont été effectués sur spectrographe Perkin-Elmer 237.

Dipropionate de diméthoxy-2,6 hydroquinone (I). Estérifier réductivement la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 à l'aide de l'anhydride propionique, de la poudre de zinc et du propionate de sodium, p.f. 85°C (CCl₄). RMN (CCl₄) τ 3,60 (2H, s), τ 6,24 (6H, s), τ 7,40 (2H, quart., J 8 cps), τ 7,44 (2H, quart., J 8 cps), τ 8,74 (3H, t, J 8 cps), et τ 8,76 (3H, t, J 8 cps).

Réaction entre la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 et l'anhydride propionique. Maintenir le mélange de la diméthoxy-2,6 benzoquinone-1,4 (0,01 mol; 1,68 g), du propionate de sodium (3 g) et de l'anhydride propionique (50 ml) à 100°C pendant 20 heures. Ajouter de l'eau et extraire à plusieurs reprises par du chloroforme. Laver la solution chloroformique avec de l'eau, sécher sur sulfate de sodium et distiller le solvant sous vide. Fractionner le

mélange obtenu par chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme).

Fraction 1 (éluée par du chloroforme) (40 mg). Le produit est identifié par son point de fusion (85°C) et par son spectre de RMN au dipropionate de diméthoxy-2,6 hydroquinone (I).

Fraction 2 (éluée par du chloroforme) (1,6 g). Recristalliser dans le tétrachlorure de carbone. P.f. 127,5°C. Les résultats analytiques, donnés dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit du composé de structure (II).

Fraction 3 (éluée par du chloroforme/méthanol; 90/10) (100 mg). Recristalliser dans le tétrachlorure de carbone. P.f. 140,5°C. Les résultats analytiques, donnés dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit du composé de structure (III). La proportion entre les rendements des produits (II) et (III) varie beaucoup selon la température. Une température plus élevée augmente le rendement en produit (III).

Les spectres de masse ont été effectués au service de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif-sur-Yvette par M. J.-P. Cosson que nous remercions vivement.

- Gripenberg, J. et Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2202.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2304.
- Lounasmaa, M. *Tetrahedron Letters* **1968** 91.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2807.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 70.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 3191.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 1849.
- Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 2703.
- Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco 1962, p. 43.

Reçu le 22 décembre 1972.