

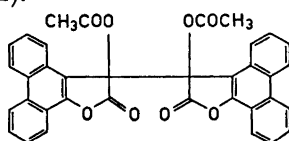
Sur les Réactions des Quinones avec les Anhydrides d'Acides Carboxyliques. Partie VIII.* Sur les Réactions de la Phénanthrènequinone-9,10 avec les Anhydrides Propionique et Isobutyrique

MAURI LOUNASMAA**

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

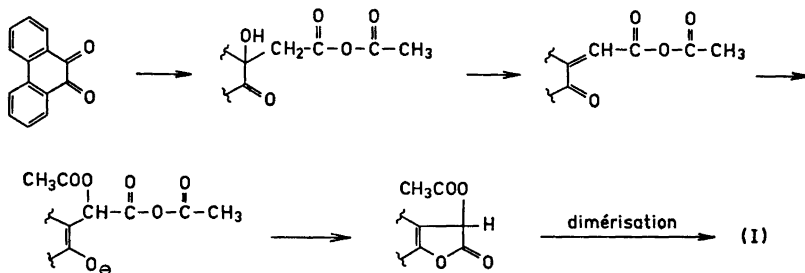
Les réactions de la phénanthrènequinone-9,10 avec les anhydrides propionique et isobutyrique en présence du sel de sodium de l'acide correspondant ont été étudiées et les structures (II), (III), (IV), (V) et (VI) sont envisagées pour les produits isolés. Le mécanisme de la réaction de Perkin est discuté.

Il y a une dizaine d'années, Bloom¹ a montré que dans une réaction entre la phénanthrènequinone-9,10 et l'anhydride acétique il se forme, entre autres, le produit suivant (I).



(I)

Pour la formation de ce composé le schéma suivant a été proposé:



* Partie VII voir Réf. 8.

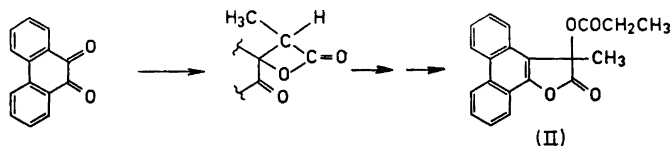
** Adresse actuelle: Centre National de la Recherche Technique, Laboratoire de Chimie, SF-02150 Otaniemi, Finlande.

Dans une série de travaux²⁻⁸ nous avons étudié le comportement d'un certain nombre de quinones avec les anhydrides d'acides carboxyliques en présence du sel de l'acide correspondant. Nous avons montré que les quinones réagissent en général dans ces conditions, qui sont celles d'une réaction de Perkin, et qu'il se forme des esters benzyliques. Dans le présent mémoire nous exposons quelques résultats concernant les réactions de la phénanthrène-quinone-9,10 avec les anhydrides propionique et isobutyrique.

Dans le cas de l'anhydride propionique, nous avons isolé de mélange réactionnel un produit pour lequel nous proposons la structure (II).

La formation de ce composé peut être envisagée d'une manière analogue à celle présentée par Bloom¹ pour la réaction de la phénanthrènequinone-9,10 avec l'anhydride acétique. Cette fois-ci la dernière étape, la dimérisation, n'est pas possible.

Pourtant le mécanisme de Bloom¹ n'est pas le seul que l'on puisse envisager pour la formation du produit (II). En effet, le premier intermédiaire de la réaction peut être une β -lactone.*



Le spectre de masse du composé isolé montre un pic moléculaire à m/e 320 correspondant à la formule $C_{20}H_{16}O_4$. Le pic de base à m/e 247 est attribué à l'ion $(M-73)^+$ provenant de la perte du groupement propionyloxy sous forme de $CH_3-CH_2-COO\cdot$. Le fait que ce pic correspond à l'ion $(M-73)^+$ est confirmé par la présence d'un large pic métastable vers m/e 190. La valeur calculée pour la transition $320 \rightarrow 247$ est 190,65 (cf. plus loin). Le pic à m/e 246 ($M-74$) correspond à la perte d'acide propionique. Cette élimination est due soit à un réarrangement de McLafferty soit à une transposition-1,4. La valeur calculée pour un ion métastable correspondant à cette transition est 189,11. Comme nous l'avons mentionné plus haut, le spectre montre un large pic métastable vers m/e 190. Il est probable qu'en réalité ce pic correspond à deux pics métastables presque superposés. La perte de CO à partir de l'ion à m/e 246 se traduit par la présence d'un pic à m/e 218.

Le spectre de masse montre également une série de pics à m/e 264, 236 et 221 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 successive de CO et $CH_3\cdot$.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) montre un multiplet de 1,1 τ à 1,4 τ (2H) (protons aromatiques en positions 4 et 5), un multiplet de 1,6 τ à 2,6 τ (6H) (les autres protons aromatiques), un quadruplet à 7,61 τ (2H) (J 7 cps), un singulet à 8,00 τ (3H) et un triplet à 8,99 τ (3H) (J 7 cps).

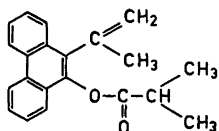
Dans le spectre IR on observe deux bandes, dues au ν C=O, à 1808 cm^{-1} (lactone) et à 1734 cm^{-1} (ester).

* Pour une discussion plus détaillée sur ce mécanisme, voir plus loin.

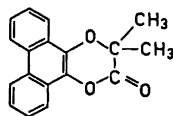
Dans le cas de l'anhydride isobutyrique, où il n'y a plus, après l'addition nucléophile initiale, d'hydrogène disponible pour la réaction envisagée par Bloom,¹ nous avons isolé quatre produits.

Le premier produit, pour lequel nous proposons la structure (III), est l'analogue au produit de la réaction entre l'anhydride isobutyrique et la diméthoxy-2,5 benzoquinone-1,4 précédemment décrit.⁸

Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 304, correspondant à la formule $C_{21}H_{20}O_2$. Le pic de base à m/e 234 résulte du clivage du groupement isobutyryloxy sous forme de $(CH_3)_2C=C=O$.



(III)

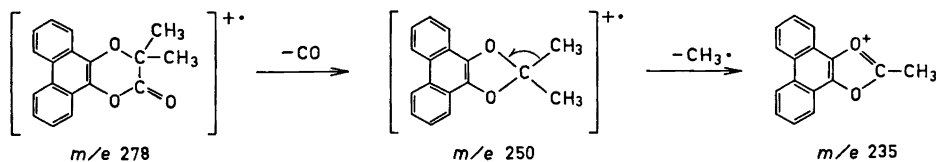


(IV)

Le spectre de RMN (CCl_4) montre un massif de huit protons aromatiques de 1,6 τ à 2,6 τ , deux multiplets d'un proton à 4,51 τ et à 4,92 τ ($CH_2=C-$, *cis* et *trans*, couplés entre eux (couplage géminale) et avec le $-CH_3$ (couplage allylique)), un septuplet d'un proton à 7,10 τ (J 7 cps) (proton du $-CH-$ du groupement isopropyle couplé avec les deux méthyles), un multiplet de trois protons à 7,88 τ ($CH_3-C=$ couplés avec les protons non équivalents du $CH_2=C-$) et un doublet de six protons à 8,60 τ (J 7 cps) (protons équivalents des deux méthyles du groupement isopropyle, couplés avec le proton du $-CH-$).

Pour le deuxième produit, qui, après une recristallisation dans l'éthanol absolu, fond à 130–131°C, nous proposons la structure d'une éther-lactone (IV).

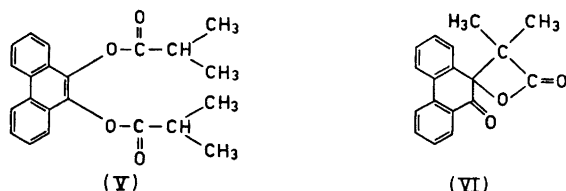
En spectrométrie de masse les pics à m/e 278 (pic moléculaire), 250 ($M^+ - CO$) et 235 ($250 - CH_3\cdot$) rendent compte de la structure proposée.



Dans le spectre de RMN (CCl_4), on observe un massif de huit protons étalé entre 1,3 τ et 2,6 τ , ainsi qu'un singulet de six protons à 8,32 τ (protons équivalents des deux groupements méthyles).

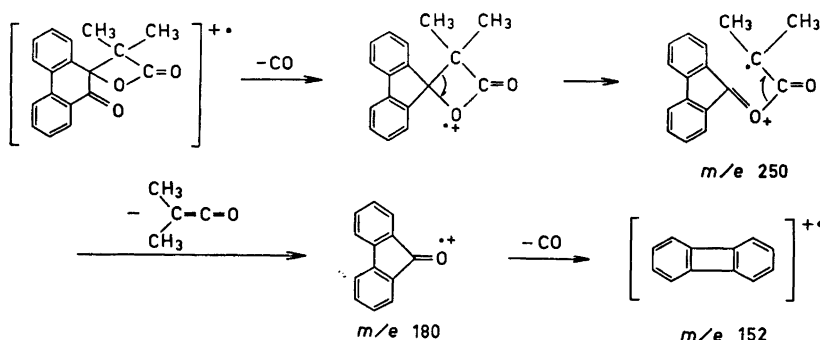
La forte bande dans le spectre IR (KBr) à 1768 cm^{-1} est caractéristique de la fonction lactone.

Le troisième produit, majoritaire si la réaction est exécutée à température élevée (*cf.* partie expérimentale), est identique au leucoisobutyrate de la phénanthrènequinone-9,10 (V).



Pour le quatrième produit, qui, après une recristallisation dans l'éthanol absolu, fond à 109–110°C, nous proposons la structure d'une cétolactone (VI).

Le spectre de masse montre, outre le pic moléculaire à m/e 278 ($C_{18}H_{14}O_3$), des pics importants à m/e 250, 180 et 152, qui sont attribués à la perte consecutive d'un groupement CO suivie du clivage du groupement $(CH_3)_2C=C=O$ et de CO. Les pics métastables à m/e 225, 129,8 et 128,5 confirment ces éliminations successives.



Le fait que la fragmentation passe par la fluorénone-9 ionisée semble être confirmé par la présence qualitative dans la partie inférieure du spectre à m/e 180 de tous les pics trouvés dans le spectre de la fluorénone-9 (les pics d'intensité supérieure à 5 % sont seuls considérés). En plus, le spectre de masse présente des pics d'intensité assez grande à m/e 234 ($M^+ - CO_2$) et 219 ($M^+ - CO_2 - CH_3$).

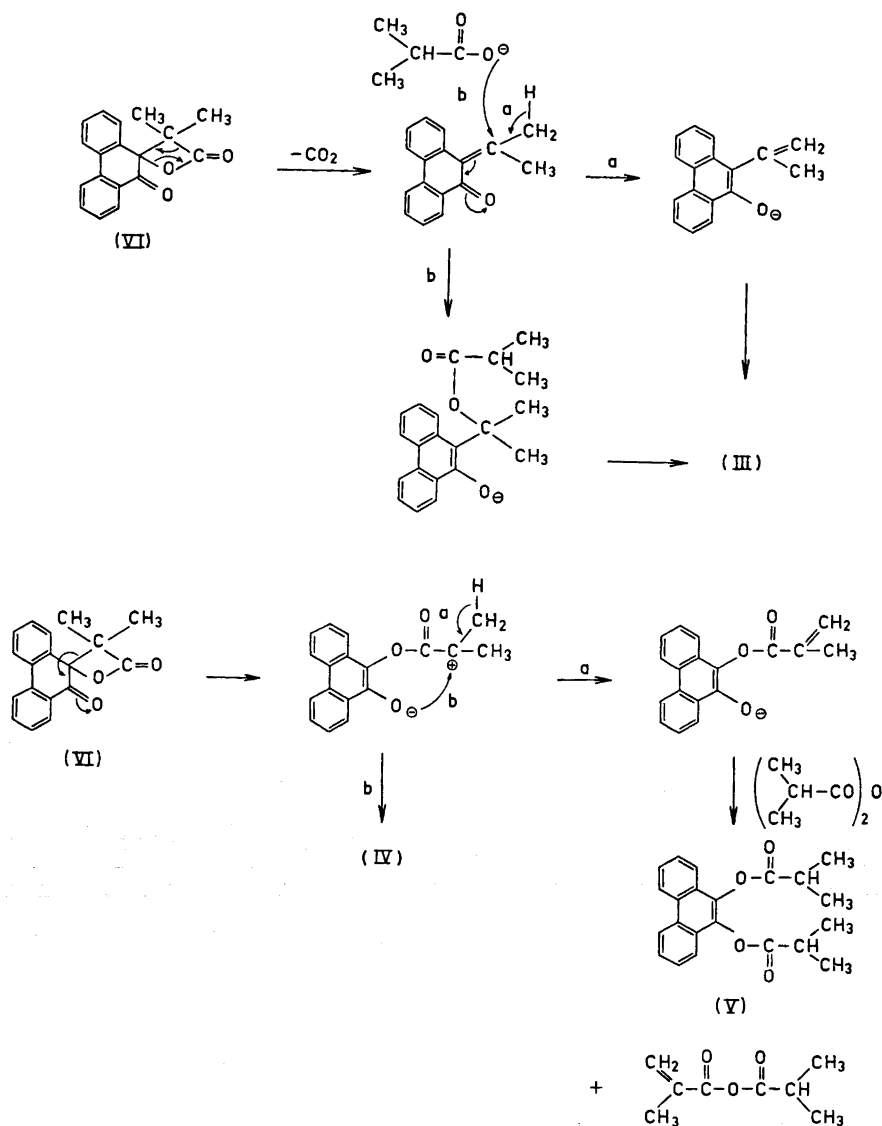
Le spectre de RMN ($CDCl_3$) du composé (VI) présente, en plus d'un massif de huit protons aromatiques de 2,0 τ à 2,7 τ , deux singlets à 8,78 τ (3H) et à 9,06 τ (3H) dus aux deux groupements méthyles non-équivalents.

Le spectre IR (KBr) montre, outre deux bandes fortes à 1840 cm^{-1} (ν C=O lactone; cf. Réf. 9) et à 1704 cm^{-1} (ν C=O cétone), une série de bandes dont celles à 1386 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} et 1191 cm^{-1} attribuées aux deux groupements méthyles attachés au même carbone quaternaire.

Selon les schémas présentés ci-dessous le produit (VI) peut être considéré comme intermédiaire pour la formation des produits (III),* (IV) et (V). En

* La formation du produit (III) peut s'expliquer aussi par un mécanisme à six-centres, mais l'isolement du composé (VI) est en faveur d'un intermédiaire β -lactonique. On peut également postuler un intermédiaire de même type pour certaines réactions précédemment décrites.⁸

effet, ces produits peuvent être obtenus également à partir du produit (VI), qui, à condition que la température du mélange réactionnel original ne dépasse pas 130°C (*cf.* partie expérimentale), devient le produit principal.



Pour la formation du composé (VI) on peut envisager deux possibilités (schéma A et B).

Une attaque nucléophile de l'anion sur l'atome de carbone de l'un des groupements carbonyles quinoniques, suivie d'une cyclisation.

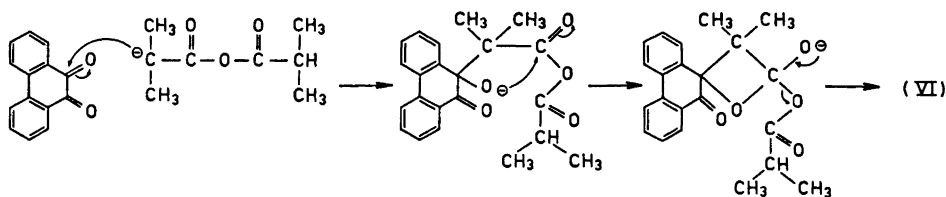


Schéma A.

Il est connu¹⁰⁻¹⁴ que dans certains cas favorables les acides β -hydroxylés (ou leurs dérivés) se cyclisent en β -lactones.

La réaction entre les chlorures d'acides carboxyliques et certaines amines tertiaires (notamment triéthylamine), forme, dans les conditions très douces, des cétènes.¹⁵ Par analogie on peut envisager, au moins formellement, la formation du diméthylcétène,* qui à son tour s'additionne^{16,17} sur la phénanthrènequinone-9,10.**

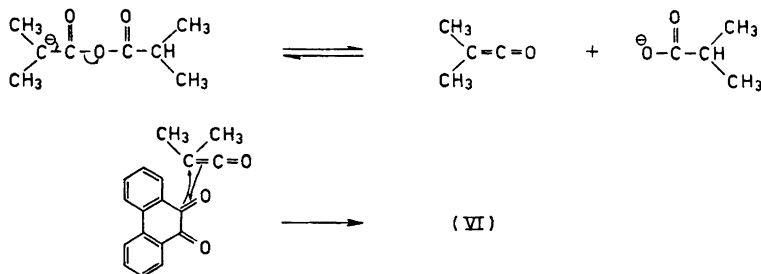
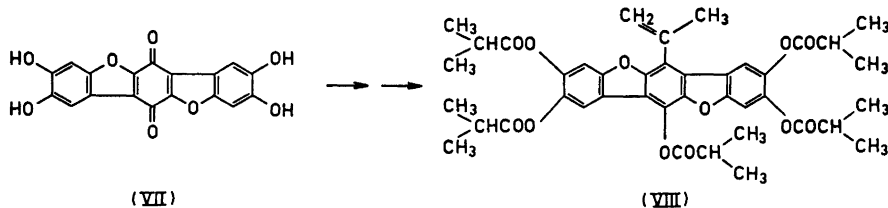


Schéma B.

Comme l'acide théléphorique (VII) était le point de départ de cette série de travaux,² nous avons également étudié sa réactivité avec l'anhydride isobutyrique. Dans ce cas nous avons isolé du mélange réactionnel un produit, dont le spectre de la masse montre, en dehors du pic moléculaire à m/e 728 correspondant à la formule $C_{41}H_{44}O_{12}$, des pics importants à m/e 658, 588, 518, 448 et 378. Les pics métastables intenses à m/e (594,5, 525, 456, 387,5 et 319 indiquent cinq pertes successives de $(CH_3)_2C=C=O$. La structure (VIII) est envisagée pour ce produit, et par analogie avec le cas de la phénanth-

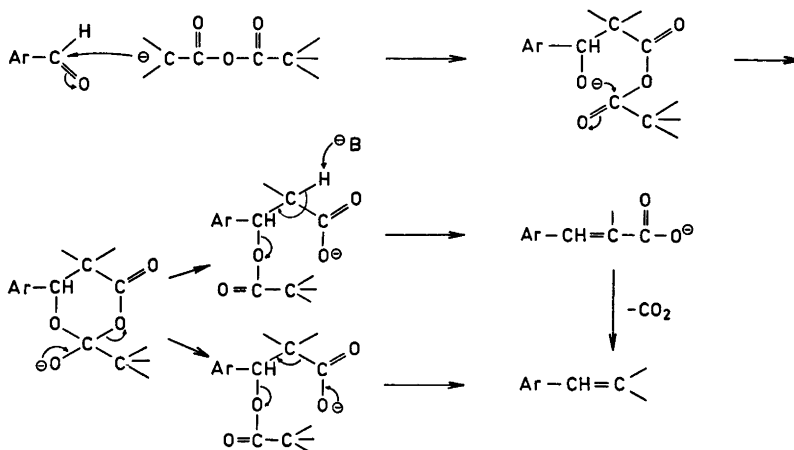


* La genèse du composé (IV) peut être également envisagée par une réaction directe entre la phénanthrènequinone-9,10 et le diméthylcétène si ce dernier se forme bien¹⁸ (voir aussi Réf. 19).

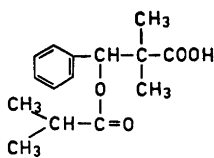
** Note ajoutée à l'épreuve: Dans un mémoire récent, paru au *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2222, Martin et coll. ont décrit la préparation du composé (VI) par une réaction entre le diméthylcétène et la phénanthrènequinone-9,10 en présence du chlorure de zinc. En même temps ils ont constaté que cette réaction ne conduit pas au composé (IV).

rènequinone-9,10, on peut supposer que sa formation passe également par une β -lactone.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction de Perkin, qui normalement est appliquée aux aldéhydes aromatiques et qui conduit soit aux acides $\alpha\beta$ -insaturés soit aux oléfines (ou à tous les deux), on admet en général le schéma suivant:²⁰



Donc on suppose, qu'il se forme, par une condensation suivie d'une élimination, un anion d'acide $\alpha\beta$ -insaturé,* qui peut ensuite se décarboxyler. L'élimination et la décarboxylation peuvent aussi être concertées. Pour prouver la première étape de ce mécanisme, on a entre autres étudié la réaction entre l'anhydride isobutyrique et le benzaldéhyde, où l'élimination sans décarboxylation n'est pas possible. L'isolement du produit (IX) a été considéré comme preuve du mécanisme proposé.²¹⁻²³

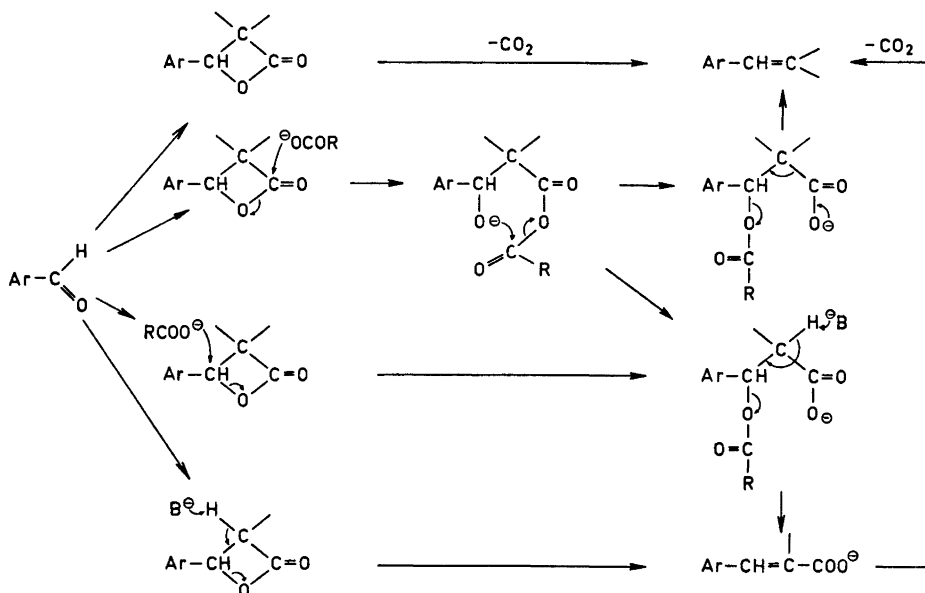


(IX)

Le fait que la réaction entre la phénanthrènequinone-9,10 et l'anhydride isobutyrique en présence d'isobutyrate de sodium, donc dans les conditions d'une réaction de Perkin, conduit à une β -lactone isolable, est important. Car, par analogie, on peut prétendre que dans certains autres cas favorables, la réaction de Perkin passe aussi, au moins partiellement, par une β -lactone, cette fois-ci non isolable (voir aussi les Réf. 24 et 25). Pour ces cas on peut envisager les mécanismes suivants:**

* L'anion d'acide $\alpha\beta$ -insaturé réagit en général avec l'anhydride présent on formant un anhydride mixte, hydrolysé pendant l'isolement du produit.

** Pour la réactivité générale des β -lactones voir p.ex. les Réf. 26 et 27.



Il est à noter que la formation du produit (IX), mentionnée plus haut, peut également s'expliquer par le mécanisme faisant intervenir une β -lactone intermédiaire.

Il est connu depuis longtemps,²⁸ que dans certaines réactions de Perkin on obtient des oléfines dans des conditions beaucoup plus douces que celles qui sont nécessaires pour décarboxyler l'acide $\alpha\beta$ -insaturé correspondant. Quoique ce phénomène puisse être expliqué par l'élimination et la décarboxylation concertées, il faut bien remarquer que selon le mécanisme faisant intervenir une β -lactone, la formation d'un oléfine ne passe non plus nécessairement par l'anion d'un acide $\alpha\beta$ -insaturé. La décarboxylation des β -lactones en question, généralement facile dans les conditions réactionnelles utilisées,²⁷ est en accord avec cette possibilité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

Les spectres IR ont été effectués sur spectrographe Perkin-Elmer 125.

Les spectres de masse ont été exécutés sur spectrographe Hitachi Perkin-Elmer RMU-6E.

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

La microanalyse a été effectuée dans le service du Dr. A. Bernhardt, Elbach über Engskirchen, République Fédérale Allemande.

Réaction entre la phénanthrènequinone-9,10 et l'anhydride propionique. Maintenir le mélange de la phénanthrènequinone-9,10 (0,01 mol; 2,08 g), du propionate de sodium (3 g) et de l'anhydride propionique (50 ml) à 140°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. Purifier le produit brut par la chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme). Rendement 2,0 g. Les résultats analytiques, donnés dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit du composé (II).

Réaction entre la phénanthrènequinone-9,10 et l'anhydride isobutyrique. Version 1. Maintenir le mélange de la phénanthrènequinone-9,10 (0,01 mol; 2,08 g), de l'isobutyrate de sodium (3 g) et de l'anhydride isobutyrique (50 ml) à 180°C pendant 20 heures. Laisser refroidir à 80°C, ajouter de l'eau puis progressivement une solution diluée du bicarbonate de sodium. Extraire à plusieurs reprises par du chloroforme, laver la solution chloroformique d'abord avec une solution diluée du bicarbonate de sodium puis par de l'eau. Sécher sur carbonate de potassium et distiller le solvant sous vide. Fractionner le mélange obtenu par chromatographie sur colonne (gel de silice/chloroforme). On obtient ainsi trois fractions principales.

Fraction A (355 mg). Recristalliser dans l'éthanol absolu. Produit A₁ (240 mg), F. 130–131°C. Les résultats analytiques donnés dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit d'un composé de structure (IV). Evaporer l'eau-mère obtenu à sec. Produit A₂ (115 mg). Les résultats analytiques donnés dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit d'un composé de structure (III). Selon le spectre de RMN, le produit A₂ ainsi obtenu contient un peu de produit (IV) comme impureté.

Fraction B (1,7 g). Recristalliser dans l'éthanol absolu. Produit B, F. 126–127°C. Spectre de masse: pic moléculaire à *m/e* 350. Autres pics importants à *m/e* 280 et 210. Le produit est identique au leucoisobutyrate de la phénanthrènequinone-9,10 (V).

Fraction C (40 mg). Recristalliser dans l'éthanol absolu. Produit C, F. 109–110°C. Analyse C₁₈H₁₄O₃: Calculé C 77,68; H 5,07. Trouvé C 77,64; H 4,95. Les résultats analytiques, donnés principalement dans la partie théorique, indiquent qu'il s'agit d'un composé de structure (VI).

Version 2. Manipuler comme dans la version 1 mais ne pas dépasser 130°C. En dehors des produits (III), (IV) et (V), obtenus en faible rendement, on isole 1,8 g de composé (VI), F. 109–110°C.

Réaction entre le composé (VI) et l'anhydride isobutyrique. Maintenir le mélange du composé (VI) (110 mg), de l'isobutyrate de sodium (50 mg) et de l'anhydride isobutyrique (3 ml) à 180°C pendant 40 heures, puis traiter le mélange réactionnel comme plus haut. Du mélange brut (85 mg) ainsi obtenu, qui ne contient pas de produit (VI) (produit de départ), on isole les produits (III), (IV) et (V) de la manière habituelle.

Réaction entre l'acide théléphorique (VII) et l'anhydride isobutyrique. Maintenir le mélange de l'acide théléphorique (VII) (4 mg), de l'isobutyrate de sodium (5 mg) et de l'anhydride isobutyrique (0,5 ml) à 95°C pendant 20 heures. Laisser refroidir, filtrer après 24 heures, laver avec de l'eau et sécher. On obtient ainsi quelques cristaux blancs, qui fondent vers 245°C. Selon le spectre de masse, donné dans la partie théorique, il s'agit d'un composé de structure (VIII).

BIBLIOGRAPHIE

1. Bloom, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3808.
2. Gripenberg, J. et Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2202.
3. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2304.
4. Lounasmaa, M. *Tetrahedron Letters* **1968** 91.
5. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2807.
6. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 70.
7. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 3191.
8. Lounasmaa, M. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 1849.
9. Bellamy, L. J. *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, Londres 1968, p. 156.
10. Diassi, P. A. et Dylion, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3746.
11. Testa, E., Fontanella, L. et Mariani, L. *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1812.
12. Burgstahler, A. W. et Wetmore, D. E. *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3516.
13. Knunyants, I. L. et Cheburkov, Y. A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1961** 808; *Chem. Abstr.* **55** (1961) 23335e.
14. Merger, F. *Chem. Ber.* **101** (1968) 2413.

15. Buehler, C. A. et Pearson, D. E. *Survey of Organic Syntheses*, Wiley, New York 1970, p. 891, et références citées.
16. Zaugg, H. E. *Org. Reactions*, Wiley, New York 1954, Vol. 8, p. 313.
17. Borrmann, D. Dans Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart 1968, 7/4, p. 179, et références citées.
18. Erickson, J. L. E. et Dechary, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2644.
19. Schönberg, A. et Mustafa, A. *J. Chem. Soc.* **1947** 997.
20. House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, New York 1965, p. 235.
21. Fittig, R. et Ott, E. *Ann.* **227** (1885) 61.
22. Breslow, D. S. et Hauser, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 786.
23. Hauser, C. R. et Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 793.
24. Hurd, C. D. et Thomas, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 275.
25. Hurd, C. D. et Williams, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 962.
26. Zaugg, H. E. *Org. Reactions*, Wiley, New York 1954, Vol. 8, pp. 305–363, et références citées.
27. Kröper, H. Dans Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart 1963, 6/2, pp. 515–559, et références citées.
28. Johnson, J. R. *Org. Reactions*, Wiley, New York 1942, Vol. 1, p. 210, et références citées.

Reçu le 8 novembre 1971.