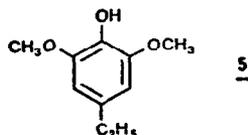


dérivé diméthylé 4.

Il convenait de vérifier que le transfert de méthyle considéré s'effectue bien par le truchement de l'halogénure de N-méthyl-pyridinium résultant de l'action de l'halogénure de pyridinium sur l'éther méthylique 1. Le chlorure de N-méthyl-pyridinium n'étant pas manipulable, nous avons dû nous contenter de déterminer ce qu'il en est avec le bromure de N-méthyl-pyridinium (8).

L'effet C-alcoylant de ce sel est confirmé par le fait qu'il transforme rapidement le triphénol 2 en dérivés mono- et diméthylés 3 et 4. On obtient ainsi, après 15 minutes de chauffage à l'ébullition, 80 % d'un mélange comprenant seulement 25 % de triphénol 2 récupéré, contre 45 % et 30 % respectivement de ses homologues 3 et 4. Après 120 minutes de chauffage, on trouve 65 % d'un mélange constitué exclusivement des dérivés 3 (40 %) et 4 (60 %).

Le bromure de N-méthyl-pyridinium provoque également la C-méthylation de l'éther 1, en même temps que sa O-déméthylation. La réaction donne en effet, en proportions différentes selon le temps de chauffage, les dérivés C-méthylés du pyrogallol 3 et 4, ainsi que de l'éther-1,3-diméthylé de l'éthyl-5 pyrogallol 5 (6,9) et de l'éthyl-5 pyrogallol 2. Cela tient évidemment à ce que la C-méthylation par le bromure de N-méthyl-pyridinium libère *in situ* du bromure de pyridinium qui exerce alors son action O-désalcoylante.



Nous avons vérifié que le transfert du méthyle de l'oxygène au carbone sous l'action des halogénures de pyridinium n'est pas spécifique de l'éther 1 mais qu'il peut aussi affecter n'importe quel autre éther phénolique. Bien que l'identification et la séparation des produits qui en résultent soient souvent plus aléatoires que dans le cas étudié ici, il n'en faut pas moins rester attentif à ce qu'un tel transfert peut fréquemment compliquer la désalcoylation des éthers phénoliques par le chlorure et, surtout, par le bromure de pyridinium.

REFERENCES ET NOTES

- 1 - Article XXVI de la série "Réactions induites par les halogénures de pyridinium". Article XXV : D. DAUZONNE, P. DEMERSEMAN et R. ROYER, *Tetrahedron*, sous presse.
- 2 - V. PREY, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 74, 1219 (1941).
- 3 - R. ROYER, J-P. BUISSON et P. DEMERSEMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4362 (1971).
- 4 - J-P. BACHELET, P. DEMERSEMAN et R. ROYER, *J. Heterocycl. Chem.*, sous presse.
- 5 - F.M. MAUTHNER, *J. Prakt. Chem.*, 129, 281 (1931).
- 6 - H. SCHULTES, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 69, 1870 (1936).
- 7 - K. MOSBACH et I.L. JUNGCRANTZ, *Biochim. Biophys. Acta*, 86, 203 (1964).
- 8 - P.F. TROWBRIDGE et O.C. DIEHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 563 (1897).
- 9 - J.M. PEPPERT et H. HIBBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 67 (1948).