

SUR UN TRANSFERT DE METHYLE DE L'OXYGENE AU CARBONE
PROVOQUE PAR LES HALOGENURES DE PYRIDINIUM (1)

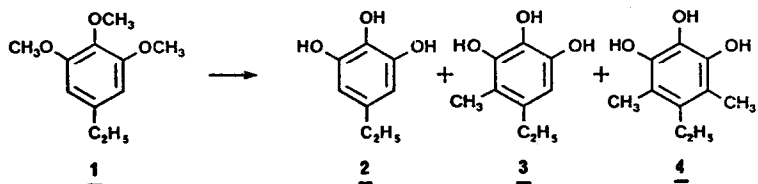
par Jean-Pierre BACHELET, Pierre DEMERSEMAN et René ROYER

Service de Chimie de la Fondation Curie - Institut du Radium
26 rue d'Ulm, 75231 Paris Cedex 05.

(Received in France 8 September 1977; received in UK for publication 21 October 1977)

Il n'a jamais été signalé que la désalcoylation des éthers alcoyliques de phénols par le chlorure (2) ou le bromure (3) de pyridinium soit accompagnée d'un transfert de l'alcoyle sur le cycle aromatique. Cependant, nous avons récemment observé que la transformation par le bromure de pyridinium de diméthoxy-2,2' biphényles en dibenzofurannes fournit des produits secondaires qui semblent bien résulter d'une telle alcoylation (4).

Nous avons étudié cette réaction parasite, dans le cas favorable d'un éther qui y soit particulièrement sensible mais dont il ne puisse résulter qu'un nombre limité de composés aisément identifiables : l'éther triméthylé de l'éthyl-5 pyrogallol 1 (5). Cet éther constitue en effet un exemple limite, non seulement parce que son cycle est fortement activé mais aussi parce qu'il n'y reste que deux positions libres et symétriques, pour une éventuelle méthylation.



Par action d'un excès (5 moles) de chlorure de pyridinium à l'ébullition, vers 220°, l'éther 1 est complètement déméthylé en 15 minutes avec un rendement de 80 % en éthyl-5 pyrogallol 2 (5,6), qui est alors le seul produit isolé. A la suite d'un chauffage plus long, le produit obtenu avec le même rendement global contient non seulement du triphénol 2 mais aussi du méthyl-4 éthyl-5 pyrogallol 3 (F = 139°) dans une proportion croissante qui atteint 15 % après 2 heures.

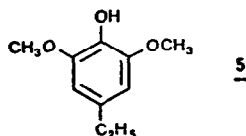
Bien qu'elle fournisse des rendements comparables, la transformation de l'éther 1 par le bromure de pyridinium ne peut être limitée à la déméthylation des méthoxyles car elle se complique d'une façon encore plus rapide et importante de la C-méthylation du cycle. En effet, le produit isolé après 15 minutes de chauffage à 220° contient déjà 20 % du dérivé C-méthylé 3, à côté du triphénol 2. Au-delà de 30 minutes de chauffage à 220° et dès 5 minutes de chauffage à l'ébullition, vers 280°, il se forme en outre du diméthyl-4,6 éthyl-5 pyrogallol 4 (Barnol) (7). C'est ainsi, par exemple, que le mélange obtenu après 2 heures de chauffage à 280° est composé d'environ 20 % du phénol 2, 50 % du dérivé monométhylé 3 et 30 % du

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).