

REARRANGEMENTS D'ALKYL ARYL ETHERS EN PHENOLS META ALKYLES

JEAN-PIERRE GESSON, LAURETTE DI GIUSTO et JEAN-CLAUDE JACQUES

Laboratoire de Chimie XII-E.R.A. No. 556, Faculté des Sciences-40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

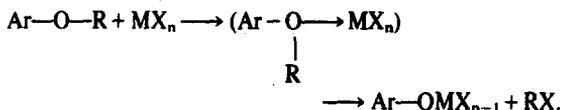
(Received in France 7 November 1977; Received in the UK for Publication 3 January 1978)

Résumé—Placés dans HF-SbF₅, les éthers de phénols *para* alkylés ou dialkylés en positions 2 et 6 conduisent aux phénols correspondants *meta* alkylés. C'est ainsi que les éthers 7, 9 et 21 conduisent respectivement aux phénols 8, 10 et 22. La mise en évidence de réactions croisées, et l'utilisation de substrats spécifiquement deutériés montrent que la réaction résulte de l'alkylation de l'éther (ou du phénol correspondant) réagissant sous forme *O*-protonée.

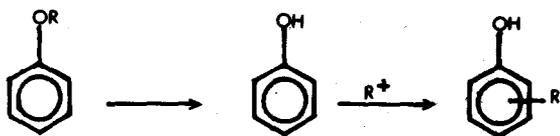
Abstract—In SbF₅-HF, ethers of *para* alkylated or 2,6-dialkylated phenols give the corresponding *meta* alkylated phenols. For example, ethers 7, 9 and 21 give respectively the phenols 8, 10, 22. Cross reactions, and use of deuterated substrates show that the mechanism implies alkylation of the *O*-protonated ether or phenol.

INTRODUCTION

Les alkyl aryl éthers soumis à l'action d'un acide de Lewis peuvent donner lieu à une réaction de coupure correspondant à l'équation suivante:¹



Dans certaines conditions la réaction peut être complexe et on observe alors une alkylation du phénol formé.²



Le mécanisme de cette seconde réaction a fait l'objet de nombreuses études qui ont montré que cette alkylation pouvait être inter ou intramoléculaire, suivant la nature de l'acide et du solvant utilisés, et la température. Très généralement, on obtient un mélange d'*ortho* et de *para* alkyl phénol, l'isomère *meta* étant obtenu en faible quantité. On observe parfois la formation de phénols polyalkylés.³

La réaction des alkyl aryl éthers en milieu hyperacide pouvait *a priori* suivre un cours différent. En effet alors que la formation du phénol peut être attendue à partir de l'espèce *O*-protonée, une alkylation ultérieure du noyau aromatique peut intervenir non seulement sur le phénol lui-même mais sur ses diverses formes protonées et donc conduire à des produits différents de ceux obtenus en utilisant des acides classiques.

Nous avons donc examiné le comportement de divers éthers de phénols dans le système HF-SbF₅, et le présent mémoire rapporte les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Toutes les réactions ont été effectuées dans des conditions similaires. Au mélange HF-SbF₅ (rapport molaire

10-1) contenu dans un flacon en polyéthylène et maintenu à température constante (généralement -60°C) on ajoute l'éther de phénol, en quantité telle que le rapport SbF₅/substrat soit de l'ordre de 10. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 à 15 min, puis est traité de la manière habituelle.⁴

Réactivité des éthers de phénols monosubstitués. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1. La structure des produits formés découle de leurs caractéristiques spectrales (IR, RMN) et physiques, et de leur identification à des produits connus ou synthétisés de façon non ambiguë par des réactions classiques (voir Partie Expérimentale).

Ces résultats appellent plusieurs remarques:

—Les éthers méthyliques ne donnent pas de réaction d'autoalkylation (1, 3). Le composé 5 donne lieu à une réaction particulière dont nous rendrons compte plus loin.

—On observe une alkylation du cycle aromatique en *meta* de la fonction quand l'éther de départ (par exemple 7, 9, 12 ou 14) est substitué en *para*.

Par contre, les éthers 2 et 4, qui sont respectivement substitués en *ortho* et en *meta* de la fonction, subissent une désalcoylation.

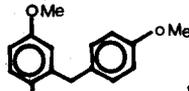
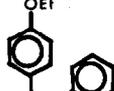
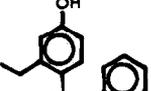
—L'éther *n*-propylique 9 conduit aux phénols 10 et 11, possédant un (ou deux) groupes *isopropyles*. Le résultat suppose l'intervention dans la réaction du cation nC₃H₇⁺ qui s'isomérisé en ion *isopropyle* plus stable.

Réactivité des éthers de phénols disubstitués. Les résultats obtenus en examinant le comportement d'éthers éthyliques de phénols diméthylés sont regroupés dans le Tableau 2.

De tous les composés étudiés, seuls les éthers 17 et 23 qui sont tous deux paraméthylés et l'éther 21 conduisent à des phénols alkylés en *meta* de la fonction. Les autres éthers ne subissent qu'une réaction de désalkylation (16 et 20) ou une alkylation "normale" en *ortho*.

L'ensemble des résultats obtenus montre donc que les éthers de certains phénols conduisent de façon très sélective à des phénols *meta*-alkylés et nous nous sommes attachés à déterminer le mécanisme de cette réaction nouvelle spécifique des milieux hyperacides.

Tableau I. Réactions des éthers de phénols monosubstitués dans HF-SbF₅ (-60°C, 10 min)

Substrat de départ	Produit %
<u>1</u> 	Pas de réaction
<u>2</u> 	 ^a
<u>3</u> 	Pas de réaction
<u>4</u> 	 98
<u>5</u> 	<u>6</u>  90 ^b
<u>7</u> 	<u>8</u>  92 ^c
<u>9</u> 	<u>10</u>  70  10 <u>11</u>  10
<u>12</u> 	<u>13</u>  85  5 ^d
<u>14</u> 	<u>15</u>  80 ^e

^a La réaction conduit à un mélange complexe de produits parmi lesquels nous n'avons pu identifier que l'orthocrésol. ^b Réaction effectuée à 0°C. ^c La réaction du produit 7 dans HF/SbF₅, conduit au même produit 8 à -60°C et 0°C. ^d Cette réaction donne également des dérivés polyéthylés en faible quantité (moins de 5%). ^e Réaction effectuée à -40°C.

Etude du mécanisme de formation des phénols méta alkylés

La réaction observée peut être considérée comme le résultat de deux processus.

(A) Coupure de l'éther de phénol sous l'influence de l'acide

Il a en effet été montré^{3,6} qu'en milieu superacide les phénols et leurs éthers se trouvent sous forme protonée sur l'oxygène et/ou le cycle aromatique.

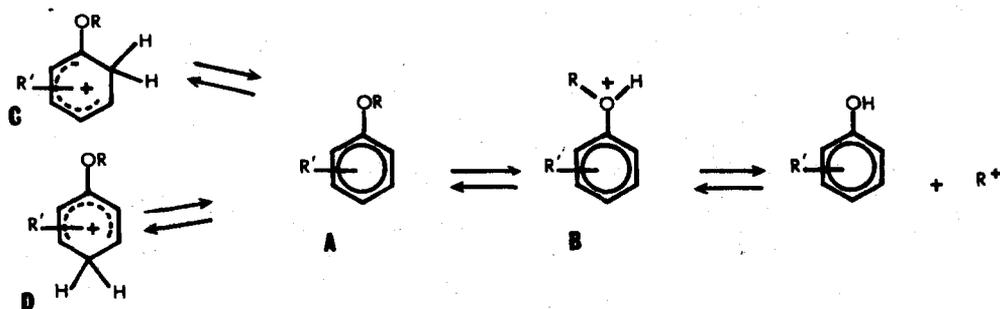


Tableau 2. Réactions des éthers de phénols diméthylés dans HF/SbF₅ (-60°C, 10 min)

Produit de départ	Produit %
<u>16</u> 	 92
<u>17</u> 	<u>18</u>  30 <u>19</u>  60
<u>20</u> 	 90
<u>21</u> 	<u>22</u>  88
<u>23</u> 	<u>24</u>  80 <u>25</u>  5 ou <u>26</u>  5
<u>27</u> 	<u>28</u>  84

*Les caractéristiques physiques et spectrales du produit obtenu ne permettent pas de trancher entre les structures 25 et 26.

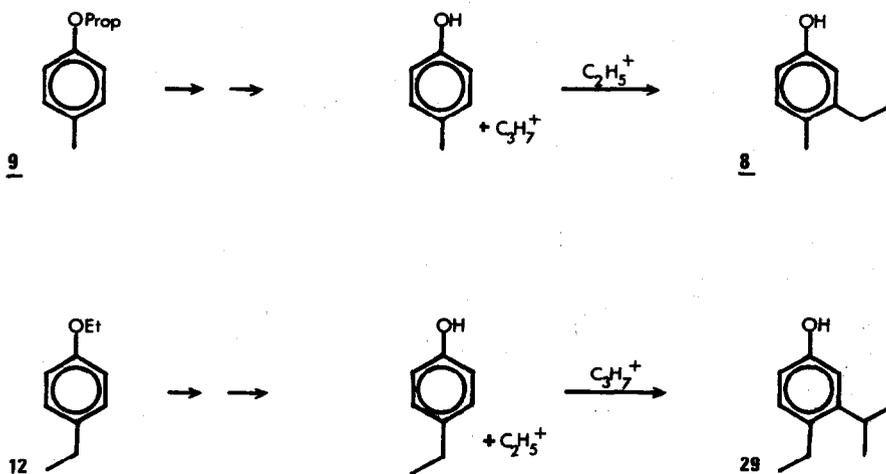
La forme *O*-protonée B peut subir une désalcoylation conduisant au phénol et à un ion carbénium. Il n'est pas surprenant que les éthers 1, 3 et 5 ne donnent pas lieu à la formation de phénols: d'une part la *O*-protonation est un processus peu favorable⁵ et d'autre part la coupure de l'éther conduirait à un cation méthyle, de niveau énergétique élevé.

(B) Alkylation du noyau aromatique

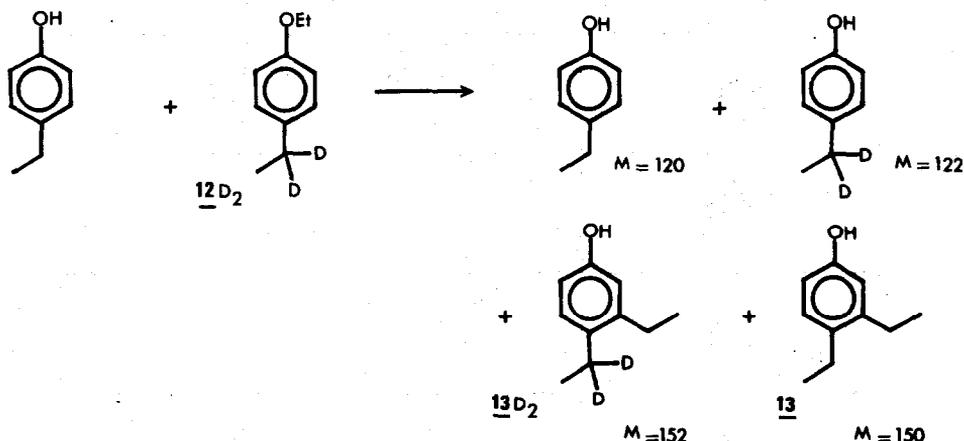
1. *Mise en évidence d'un processus intermoléculaire.* Dans les études antérieures utilisant des acides de Lewis, il a été montré que ce processus pouvait être inter ou

intramoléculaire, la réaction conduisant généralement aux dérivés *ortho* et *para* alkylés. Nous avons précisé ce point par une réaction simultanée dans HF-SbF₅ des éthers 9 et 12.

La réaction conduit à un mélange complexe de produits dont le spectre de masse présente des pics importants à 136, 150 et 164 u.m. Le pic moléculaire à 150 correspond aux produits "attendus" 10 et 13. Par contre les pics à 136 et 164 u.m. ne peuvent être dus qu'à des produits résultant d'une réaction intermoléculaire et doivent respectivement correspondre à l'éthyl-3 méthyl-4 phénol 8 et à l'isopropyl-3 éthyl-4 phénol 29, dont la formation peut être schématisée ainsi:



Un argument supplémentaire en faveur de ce mécanisme est obtenu en faisant réagir simultanément dans le mélange superacide le *para*-éthylphénol et l'éther $12d_2$: à côté des produits attendus de masse 122, 124 et 152 on obtient un composé de masse 150 formé par réaction intermoléculaire.



La mise en évidence d'un processus intermoléculaire implique d'ailleurs que l'alkylation du cycle aromatique peut intervenir également sur l'éther lui-même le passage au phénol ne se faisant qu'ultérieurement.

2. Réaction du phénol (ou de son éther) sous forme *O*-protonée. L'examen des Tableaux 1 et 2 fait apparaître que l'alkylation en *meta* de la fonction intervient sur les dérivés *para* alkylés et sur le diméthyl-2,6 phénol (ou son éther).^a Or ce sont précisément les seuls substrats sur

lesquels une diprotonation, sur l'oxygène et en *meta* de la fonction a été observée⁵ ou postulée pour rendre compte de certaines réactions.^{10,11} Il est donc raisonnable de supposer une alkylation intervenant sur la forme *O*-protonée de l'éther (ou du phénol formé dans le milieu) suivant le schéma A.

L'alkylation "en *meta*" observée résulte du type de substitution du cycle aromatique qui favorise dans ces composés la *O*-protonation et active la position située en *meta* de la fonction,^b vis-à-vis d'une entité positive (ion carbénium R^+ ou proton).

Dans le cas de l'éther 5, la réaction est plus complexe puisqu'on observe un couplage entre deux molécules. Ceci implique une oxydation en position benzylique^{12,13} résultant de l'attaque électrophile d'un proton sur une

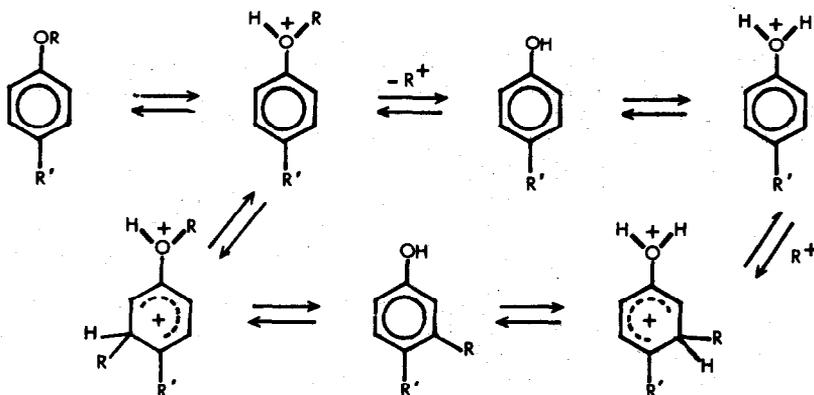
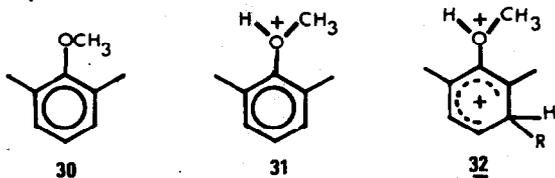


Schéma A.

^aL'éther 30 qui est comparable à l'éther 21 conduit en milieu superacide aux ions 31 et 32.⁵



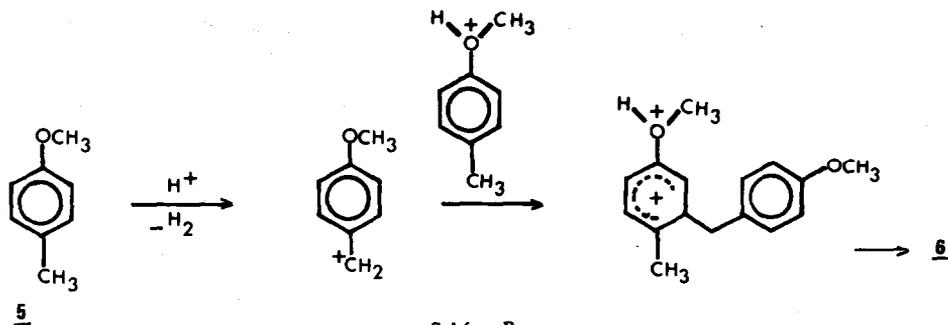
^bL'obtention du composé 11 s'explique de façon analogue: il résulte d'une alkylation en *meta* du phénol 10 formé à partir de l'éther. On observe également la présence de paracrésol dans les produits de la réaction.

^cUne alkylation directe en *meta*, de préférence à une alkylation en *ortho*, semble d'autant plus improbable que la différence d'énergie entre les deux ions correspondants est de l'ordre de 16.7 kcal/mol.⁶

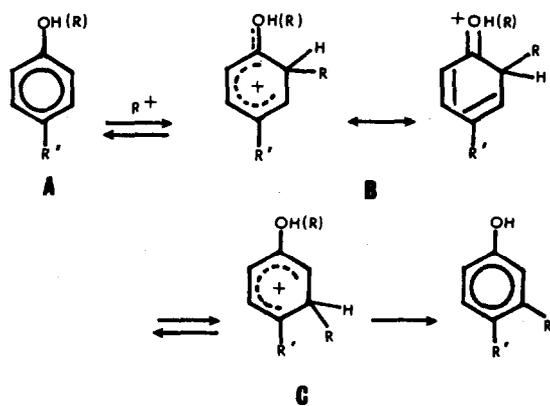
liaison carbone-hydrogène, et conduisant finalement à un ion benzylique stabilisé par résonance. Cet ion réagit alors sur une molécule d'éther 5 sous sa forme *O*-protonée (Schéma B).

Nous nous sommes assurés que seule l'alkylation d'une forme *O*-protonée permettait de rendre compte de la réaction observée en supposant l'intervention du phénol sous forme neutre.

On est alors ramené à une réaction de Friedel-Crafts classique, le carbocation pouvant alors se fixer en *ortho* ou en *para* de la fonction, une attaque exclusive directe en *meta* étant peu probable, d'après les règles d'orientation des substitutions électrophiles.^c Les intermédiaires obtenus sont alors de type diénone monoprotonée et leur réarrangement, par migration d'un substituant R en position *meta*, conduirait au phénol *meta* substitué. De tels réarrangements sont connus en milieu



acide classique⁷ mais également en milieu superacide.⁸ Considérons successivement chacune des hypothèses: α -Dans le cas d'une attaque en *ortho* de la fonction, le mécanisme de formation du phénol alkylé en *méta* peut être schématisé ainsi:



Nous nous sommes assurés qu'un tel mécanisme ne pouvait être retenu: en effet l'éthyl-2 méthyl-4 phénol dont l'un B est une forme protonée, ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$) placé dans $HF-SbF_5$ reste inchangé, même à $0^\circ C$, et ne conduit pas à l'éthyl-3 méthyl-4 phénol.

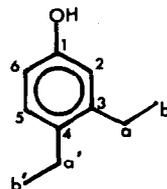
β -Dans le cas d'une attaque en *para* de la fonction, le réarrangement de l'intermédiaire conduirait effectivement aux produits obtenus, compte tenu des aptitudes migratoires relatives des substituants alkyles,⁹ comme l'illustre le réarrangement de l'éther 7 en phénol 8.

Afin de vérifier si un tel mécanisme intervient, l'éther $12d_2$ (*para*éthylphénétol deutérié en position benzylique) a été mis en réaction dans $HF-SbF_5$. Le groupement éthyle et le groupement éthyle deutérié

devant avoir des aptitudes migratoires peu différentes, le deutérium serait reparti sur les deux carbones benzyliques dans le produit de la réaction.

L'étude de ce produit a été faite à l'aide de la RMN du ^{13}C , la RMN du proton ne permettant pas de différencier les signaux des substituants benzyliques.

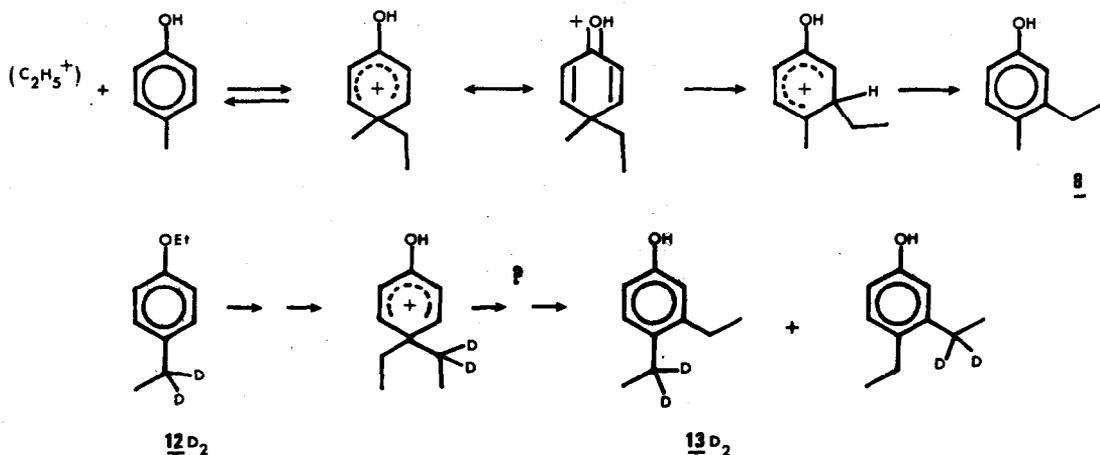
Le spectre de RMN du ^{13}C du produit montre que tout le deutérium se trouve sur le carbone benzylique en *para* de l'hydroxyle: en effet le pic correspondant à ce carbone a disparu, ce qui confirme qu'il est seul porteur de deutérium, le pic du carbone benzylique en *méta* restant inchangé.¹⁸



	a	a'	b	b'
13	25.42	24.68	15.08	15.51
13d ₂	25.42		15.08	15.39

En outre l'intensité du pic dû au carbone 4 est considérablement diminuée dans le composé $13d_2$, par suite d'une relaxation plus difficile de ce carbone lorsque les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium.

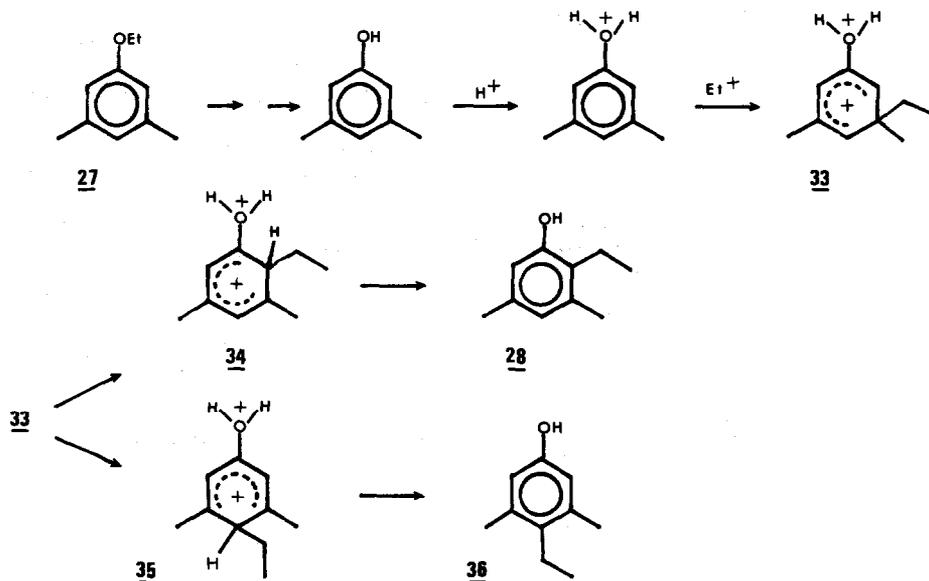
Le deutérium n'a pas d'influence sur les déplacements chimiques des aromatiques, qui sont identiques dans 13 et dans $13d_2$ (C_1 : 153.33 ppm; C_2 : 115.24 ppm; C_3 : 143.26 ppm; C_4 : 134.08 ppm; C_5 : 129.37 ppm; C_6 : 112.80 ppm).



Il apparaît donc qu'une alkylation se faisant sur la forme neutre du phénol en *ortho* ou en *para* ne permet pas d'expliquer les réactions observées.

Cas des éthers conduisant à des phénols alkylés en position *ortho*

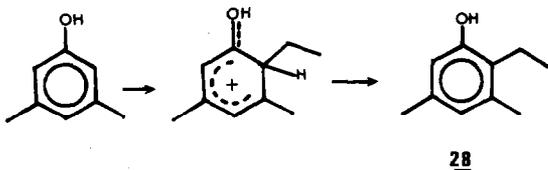
Tous les éthers étudiés ne donnent pas lieu à une alkylation en *méta*. L'éther **27** conduit avec un bon rendement au phénol **28**, qui résulte d'une alkylation en *ortho*. Il est aisé de montrer que les intermédiaires postulés précédemment ne permettent pas d'expliquer la formation de ce composé.



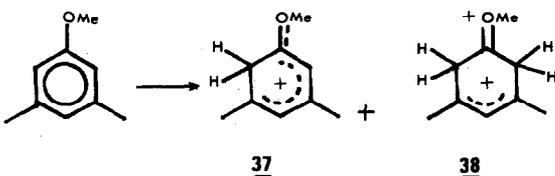
En effet l'alkylation en *méta* sur l'espèce *O*-protonée conduirait à l'ion **33**, qui, d'après les travaux de Cook et Waring¹ devrait plutôt évoluer vers l'ion **35**, précurseur de **36**, que vers **34**, précurseur du phénol **28** effectivement obtenu.

Par contre, le phénol issu du clivage de l'éther **27** a des positions sur le cycle fortement activées^d et dans ce cas l'alkylation se fait uniquement en *ortho* de la fonction.¹⁵

La formation du phénol **28** peut donc résulter de l'alkylation directe du phénol sous la forme neutre, mais

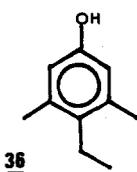
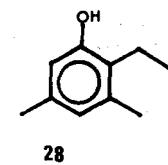
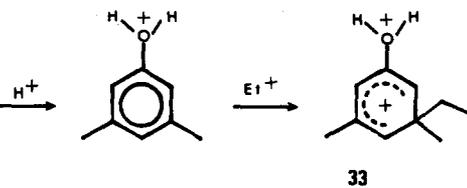
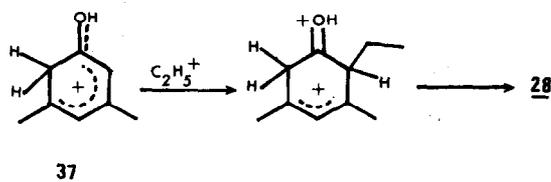


^dEn milieu superacide le diméthyl-3,4 anisole conduit uniquement aux ions **37** et **38**.⁵



^eL'équilibre entre les formes diprotonée et monoprotonée doit être plus rapide qu'entre la forme monoprotonée et le phénol neutre.

on peut envisager également une alkylation intervenant sur l'ion **37**. En effet bien que cet ion soit beaucoup moins réactif que la forme neutre celle-ci est peut être en concentration négligeable dans le milieu.^e



Des considérations analogues rendent compte de la formation du composé **25** (ou **26**) à partir de l'éther **23**. L'alkylation en *méta* conduit initialement au phénol **24** sur lequel s'effectue la substitution électrophile.

Cas des éthers donnant lieu à une désalkylation

Les éthers **2**, **4**, **16**, **20** ne donnent lieu qu'à une désalkylation conduisant au phénol correspondant. La forme *O*-protonée de ces substrats ne possède pas sur le cycle aromatique de position suffisamment activée pour induire une alkylation en *méta* (ou une nouvelle protonation⁵).

Les phénols effectivement obtenus se trouvent dans le milieu essentiellement sous forme *C*-protonée en *para*, stable, en équilibre lent avec le phénol neutre: la réaction est donc ici limitée à une désalkylation de l'éther de départ.

CONCLUSION

Cette étude montre, que placés en milieu hyperacide les alkyl aryl éthers, à l'exception des éthers méthyliques, conduisent au phénol correspondant ayant subi une alkylation en *méta* de la fonction.

Cette alkylation n'est effective que si cette position est suffisamment activée pour qu'une substitution électrophile ait lieu sur la forme *O*-protonée du phénol (ou de son éther). Il y a d'ailleurs une corrélation très étroite entre la protonation et l'alkylation de ces substrats en milieu hyperacide: les phénols pouvant subir une diprotonation (sur l'oxygène et sur la position en *méta*) conduisent à phénol *méta* alkylé à partir de leurs éthers.

La réaction décrite présente un intérêt synthétique

certain puisqu'elle permet une alkylation sur une position non activée du système phénolique.

Nous remercions pour son aide financière la D.G.R.S.T.

PARTIE EXPERIMENTALE

On entend par "extraction habituelle" une extraction à l'éther suivie de lavage par une solution basique ou acide jusqu'à neutralisation. Un dernier lavage à l'eau est effectué, suivi de lavage par une solution saturée de chlorure de sodium, et ensuite de séchage de la solution étherée sur sulfate de sodium, puis évaporation du solvant au bain marie et sous vide.

Les chromatoplaques ont été utilisées pour suivre le déroulement des réactions, l'adsorbant utilisé étant le Kieselgel G de Merck, et les éluants des mélanges cyclohexane-acétate d'éthyle.

Pour les chromatographies sur colonne, nous avons utilisé le Kieselgel 0.05-0.2 m de Merck, et pour éluer des mélanges éther-éther de pétrole.

Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans CCl_4 ou CHCl_3 , dans des cellules de NaCl, sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137 ou 257, et Beckmann Acculab-4.

Les points de fusion instantanés ont été pris sans correction au banc chauffant Kofler.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil JNM PMX 60, dans CCl_4 ou CDCl_3 , en prenant comme référence interne le tétraméthylsilane.

Les spectres de RMN du proton à température variable ont été enregistrés sur un appareil Jeol C 60 HL équipé d'une régulation de température.

Les spectres de RMN du carbone 13 ont été enregistrés sur un appareil Jeol FX 60 H dans CDCl_3 avec pour référence interne le TMS.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Atlas CH_4 à introduction directe.

Les analyses centésimales conformes aux normes traditionnellement exigées, ont été effectuées par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais.

Action de HF-SbF₅ sur l'éther 5

Après traitement habituel, le brut réactionnel est filtré sur gel de silice, l'éther de pétrole permet d'éluer l'éther 6 (90%). $F = 59^\circ\text{C}$. IR: 2850 cm^{-1} . RMN: s (1H) à 6.50 ppm; 2d (6H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.90 et 6.55 ppm; s (3H) à 3.66 ppm; s (3H) à 3.64 ppm; s (2H) à 3.82 ppm; s (3H) à 2.08 ppm. SM: Pics à *m/e* 242 (M^{++}) et 134. Le spectre de masse permet de différencier l'éther 6 de son isomère le méthoxy-4 méthoxy-2' méthyl-5' diphenyl méthane, décrit par Biswas et al.¹⁶

L'éther 6 a été identifié au méthoxy-4 méthyl-2' méthoxy-5' diphenylméthane synthétisé de la façon suivante: la réaction du magnésien du *para*-bromoanisole sur le méthyl-2 méthoxy-5 benzaldéhyde conduit à un alcool qui, dissous dans l'acétate d'éthyle est réduit par l'hydrogène en présence du palladium sur charbon.

Réaction de l'éther 7 dans HF-SbF₅

Après traitement habituel, le brut réactionnel est chromatographié sur gel de silice, et le mélange éther-éther de pétrole (15-85) élue l'éthyl-3 méthyl-4 phénol 8.⁹ Rdt: 92%. $n_D^{18^\circ\text{C}} = 1.5325$, $n_D^{20^\circ\text{C}} = 1.5343$. Dinitrobenzoate: $F = 110^\circ\text{C}$, $F_{\text{Lit.}} = 108.5-109.5^\circ\text{C}$.⁹ IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: 2d (2H) 6.58 et 6.90 ppm, $J = 8\text{ Hz}$; s (1H) à 6.66 ppm; s (3H) à 2.16 ppm; q (2H) à 2.49 ppm et t (3H) à 1.10 ppm $J = 7\text{ Hz}$. L'éther méthylique du phénol 8 a été identifié à l'éther méthylique de l'éthyl-3 méthyl-4 phénol de synthèse, obtenu par réaction du méthyl-2 méthoxy-5 benzaldéhyde sur l'iodure de méthyl magnésium, déshydratation de l'alcool obtenu puis hydrogénation.

Réaction de l'éther 9 dans HF-SbF₅

Après traitement habituel on élue successivement par chromatographie sur gel de silice: le diisopropyl-3,5 méthyl-4 phénol 10 (17) 10%. $F = 81-82^\circ\text{C}$. IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: s (2H) à 6.46 ppm; s (1H) à 5.0 ppm; h (2H) $J = 7\text{ Hz}$ à 3.09 ppm; s (3H) à 2.16 ppm; d (12H) $J = 7\text{ Hz}$ à 1.12 ppm. L'isopropyl-3 méthyl-4 phénol 11 (17) 70% produit huileux. IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN:

2d (2H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.55 et 6.90 ppm; s (1H) à 6.64 ppm; h (1H) $J = 7\text{ Hz}$ à 3 ppm; s (3H) à 2.16 ppm; d (6H) $J = 7\text{ Hz}$ à 1.16 ppm. Le paracrésol (10%).

Réaction de l'éther 12 dans HF-SbF₅

Après traitement habituel, on élue sur gel de silice, avec un mélange de 5 à 15% d'éther dans l'éther de pétrole: des produits polyéthylés (= 5%) non autrement identifiés; le diéthyl-3,4 phénol 13¹⁹ (85%). IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: 2d (2H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.92 et 6.50 ppm; s (1H) à 6.60 ppm; s (1H) à 5.40 ppm; q (4H) à 2.56 ppm, $J = 7\text{ Hz}$; t (6H), $J = 7\text{ Hz}$ à 1.15 ppm. Ce produit a été identifié au diéthyl-3,4 phénol de synthèse obtenu par acylation du méthyléthylphénol, puis réduction de la cétone correspondante. Le paraéthylphénol (= 5%).

Préparation de l'éther 12d₂

(1) A une suspension de LiAlD_4 (0.035 mole, 1.47 g) dans l'éther (5 ml) on ajoute 20 ml d'éther contenant du chlorure d'aluminium (0.07 mole, 9.5 g). A ce mélange est ajoutée goutte à goutte une solution de parahydroxyacétophénone (0.02 mole, 2.72 g) dans l'éther (20 ml). Après un reflux de 20 min, l'excès de LiAlD_4 est neutralisé par addition d'acétate d'éthyle et d'eau. Après extraction, on récupère 2.2 g (Rdt. 88%) de *para*-éthylphénol deutérié en position benzylique. IR: 3600, 3450 cm^{-1} (-OH) et 2100, 2200 cm^{-1} (C-D). RMN: 2d (4H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.90 et 6.60 ppm; s large (3H) à 1.18 ppm. Le phénol traité par EtONa dans l'éthanol conduit à l'éther 12d₂. IR: 2100 et 2200 cm^{-1} (C-D). RMN: 2d (2H), $J = 8\text{ Hz}$ à 6.62 et 6.95 ppm; q (2H), $J = 7\text{ Hz}$ à 3.88 ppm; t (3H) $J = 7\text{ Hz}$ à 1.38 ppm; s large (3H) à 1.18 ppm.

Réaction de l'éther 12d₂ dans HF-SbF₅

Après traitement habituel, on récupère le phénol 13d₂ (95%). IR: 3600 cm^{-1} (phénol) et 2100, 2200 cm^{-1} (bandes C-D). RMN: 2d (2H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.56-6.90 ppm; s (1H) à 6.66 ppm; q (2H) $J = 7\text{ Hz}$ à 2.55 ppm; massif (6H) à 1.18 ppm.

Réaction de l'éther 14 dans HF-SbF₅

Le seul produit obtenu est identifié à l'hydroxy-4 éthyl-2 diphenyl-1,2 éthane 15 (80%). IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: s (5H) à 7.05 ppm; 2d (2H) $J = 8\text{ Hz}$ à 6.85 et 6.53 ppm; s (1H) à 6.62 ppm; s (4H) à 2.75 ppm; q (2H) à 2.50 ppm; t (3H) $J = 7\text{ Hz}$ à 1.06 ppm. SM: pic à *m/e* 226 (M^{++}), 198.

Réaction de l'éther 17 dans HF-SbF₅

Cette réaction conduit, après traitement habituel du brut réactionnel à un mélange de deux phénols, que nous n'avons pas pu séparer par méthodes chromatographiques. Le diméthyl-2,4 éthyl-3 phénol 18 (20) (30% du mélange) valeur calculée par intégration des signaux des protons en RMN) et le diméthyl-2,4 éthyl-5 phénol 19 (20, 21) (60% du mélange). IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: 18 s (1H) à 6.45 ppm; s (1H) à 6.45 ppm, 19 2d (2H) à 6.45, 6.73 ppm; $J = 8\text{ Hz}$. 18 et 19: s (6H) à 2.18 ppm; t (3H) à 1.19 ppm et q (2H) à 2.58 ppm, $J = 7\text{ Hz}$.

Réaction de l'éther 21 dans HF-SbF₅

Après traitement habituel et recristallisation de l'éther de pétrole, on obtient le phénol 22 (88%). $F = 64^\circ\text{C}$. IR: 3600-3450 cm^{-1} . RMN: 2d (2H) à 6.47 et 6.69 ppm ($J = 8\text{ Hz}$); s large (6H) à 2.08 ppm; t (3H) à 1.15 ppm et q (2H) à 2.57 ppm, $J = 7\text{ Hz}$.

Réaction de l'éther 23 dans HF-SbF₅

La filtration du brut réactionnel sur gel de silice permet d'éluer successivement: Le phénol 25 ou 26 (5%). $F = 68^\circ\text{C}$. IR: 3600-3450 cm^{-1} . RMN: s (1H) à 6.20 ppm; s (3H) à 2.05 ppm et s (3H) à 2.10 ppm; 2t (3H, 3H) à 1.03-10.6 ppm, $J = 7\text{ Hz}$; 2q (2H, 2H) à 2.40 2.53 ppm, $J = 7\text{ Hz}$. Le phénol 24 (80%).¹⁴ $F = 78^\circ\text{C}$, $F_{\text{Lit.}} = 78^\circ\text{C}$.¹⁴ IR: 3600, 3450 cm^{-1} . RMN: s (2H) à 6.45 ppm; s (3H) à 2.08 ppm; s (3H) à 2.16 ppm; t (3H) à 1.08 ppm et q (2H) à 2.51 ppm, $J = 7\text{ Hz}$. Le diméthyl-3,4 phénol (5%). $F = 65^\circ\text{C}$.

Réaction de l'éther 27 dans HF-SbF₅

Après traitement dans les conditions habituelles, le phénol 28

est isolé, et recristallisé de l'éther de pétrole: Rdt 84%. $F = 76-78^{\circ}\text{C}$. $F_{\text{Lit.}} = 80^{\circ}\text{C}$.²² IR: 3620-3400 cm^{-1} . RMN: s (1H) à 6.36 ppm; s (1H) à 6.50 ppm; s (3H) à 2.16 ppm; s (3H) à 2.21 ppm; t (3H) à 1.08 ppm et q (2H) à 2.6 ppm, $J = 7$ Hz.

Le produit de cette réaction a été identifié à l'éthyl-2 diméthyl-3,5 phénol **28**, synthétisé comme suit: on prépare l'acétate du diméthyl-3,5 phénol, qui subit en présence de AlCl_3 un réarrangement de Fries. La cétone ainsi obtenue est réduite par le système $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, $F = 79^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{Lit.}} = 78-79^{\circ}\text{C}$.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. A. Olah et S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6541 (1958).
- ²F. Johnson, *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed. G. A. Olah), Vol. IV, p. 25. Wiley, New York (1964).
- ³F. A. Drahowzal, *Friedel-Crafts and Related Reaction* (Ed. G. A. Olah), Vol. II, Part 1. Wiley (1964); S. H. Patinkin et B. S. Friedman, *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed. G. A. Olah), Vol. II, Part 1. Wiley, (1964).
- ⁴J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Tetradron Letters* 4119 (1974).
- ⁵G. A. Olah et Y. K. Mo, *J. Org. Chem.* **38**, 353 (1973).
- ⁶R. S. Greenberg, M. M. Bursey et L. G. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4061 (1976).
- ⁷V. P. Vitullo et N. Grossman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3844 (1972).
- ⁸J. C. Jacquesy, R. Jacquesy et Ung Hong-Ly, *Tetrahedron Letters* 2200 (1974).
- ⁹J. N. Marx, J. C. Argyle et L. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2121 (1974).
- ¹⁰J. P. Gesson et J. C. Jacquesy, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 652 (1976).
- ¹¹J. M. Coustard, Thèse d'Etat, Poitiers (1976).
- ¹²S. P. Malchick et R. B. Hannan, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2119 (1959).
- ¹³C. A. Cupas, M. B. Comisarow et G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 361 (1966).
- ¹⁴K. L. Cook et A. J. Quaring, *J. Chem. Soc., Perkin* **88** (1973).
- ¹⁵L. V. Glushkova, V. I. Derevyankina, S. P. Starkova et M. N. Volokotrub, USSR, *Metody Poluch Khim Reaktiv Prep* 1969. No. 20711 Russ. CA 1972, Vol. 76, 85500 e.
- ¹⁶K. M. Biswas, Le Houghton et A. H. Jackson, *Tetrahedron Suppl.* No. 7, 251 (1965).
- ¹⁷J. R. Novell, *U.S. Pat.* 3 878 255, C.A., **82**, 1700348 C (1975).
- ¹⁸H. Eggert et C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **38**, 3788 (1973).
- ¹⁹J. Kenner, F. Sydney Statham et E. C. S. Jones, *J. Chem. Soc.* 299 (1935); G. D. Parkes, *J. Chem. Soc.* 2143 (1948).
- ²⁰K. V. Auwers et W. Mauss, *Ann.* **460**, 240 (1928).
- ²¹F. Wessely, E. Zbiral et E. Lahrman, *Chem. Ber.* **92**, 2141 (1959).
- ²²R. Royer, M. Hubert-Habart, R. Loiec et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1259 (1964).