

PHENYLATION CATIONIQUE DU CHLORO-4 ANISOLE, ETUDE DE LA MIGRATION DU CHLORE
ET DU PHENYLE DANS LES CATIONS IPso-ARENium.

J. PILSKI, J. COURT*, H. EUSTATHOPOULOS et J.M. BONNIER

L.E.D.S.S.-1 (Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 332)
Université Scientifique et Médicale de Grenoble Bâtiment 52 Chimie Recherche
BP n° 68, 38402 Saint Martin d'Hères CEDEX.

(Received in France 16 July 1984)

Résumé - La réaction du cation phényle obtenu par décomposition thermique du tétrafluoroborate de benzène diazonium avec le chloro-4 anisole conduit en plus des dérivés phénylés en position 2 et 3 au chloro-2 méthoxy-4 biphényle. Ce composé résulte de l'attaque de $C_6H_5^+$ en position ipso du chlore suivie de la migration 1-2 de l'halogène. Cette réaction de réarrangement importante en milieu hétérogène est totalement anihilée dans un solvant nucléophile comme le diméthylsulfoxyde. La capacité du DMSO à piéger les ions ipso-arénium a permis la mise en évidence indirecte de l'attaque en position ipso du méthoxy. La migration 1-2 du phényle a été observée pour les ions résultant de l'attaque en ipso du chlore et du méthoxy. On n'a pas détecté par C P G de phényl-4 anisole ni de dichloro-2,4 anisole, la phényldéchloration du chloro-4 anisole est donc négligeable.

Abstract - The phenyl cations obtained from the thermolysis of benzenediazonium tetrafluoroborate react with 4-chloroanisole to give, in addition to phenylation products at position 2 and 3, 2-chloro-4-methoxybiphenyl. The latter is formed by the attack of $C_6H_5^+$ ipso to the chlorine followed by 1,2 migration of the halogen. This rearrangement is totally suppressed in nucleophilic solvents such as dimethylsulfoxide, whereas it is important in heterogeneous conditions. The ability of DMSO to trap the ipso-arenium ions has provided indirect evidence for the attack of $C_6H_5^+$ ipso to the methoxy group. 1-2 migration of the phenyl group has been observed in arenium ions formed by attack of $C_6H_5^+$ ipso to the chlorine and ipso to the methoxy group. 4-methoxybiphenyl and 2,4-dichloroanisole have not been detected by G L C so that dechlorophenylation of 4-chloroanisole must be negligible.

L'importance de l'attaque en position ipso dans les réactions de substitution électrophile d'hydrocarbures aromatiques a été mise en lumière par PERRIN et SKINNER (1). Après ce premier travail, il est rapidement apparu que les observations considérées auparavant comme des anomalies en substitution électrophile s'expliquent par la formation d'ions ipso-arénium (2). Ces ions réagissent quantitativement avec l'anion acétate pour conduire à des produits d'addition en 1,4 (3) ou en 1,2 (4) qui peuvent être isolés. En nitration, cette réaction a permis de mesurer l'importance de l'attaque en position ipso de mauvais groupes partants. Par ailleurs la solvolysé des produits d'addition (5) a été utilisée pour régénérer sélectivement les ions ipso-arénium ce qui a permis l'étude approfondie de leurs réactions de réarrangement (6).

Si le devenir des complexes σ en position ipso est maintenant bien connu en nitration, il en est pas de même en phénylation cationique. Nous avons prouvé récemment que le cation phényle se substitue à l'atome d'iode de l'iodo-4 anisole, mettant ainsi en évidence pour la première fois une réaction d'ipso substitution par le cation phényle (7). Nous nous intéressons ici aux réactions des deux ions ipso-arénium susceptibles de se former par action du cation phényle sur le p-chloroanisole. La finalité de cette étude est de comparer les capacités de migration de $C_6H_5^+$, de Cl^+ , et de OCH_3^+ . L'attaque en position ipso du méthoxy semblait moins probable qu'en position ipso du chlore car les nombreux travaux sur la nitration du chloroanisole (1a, 8, 9) n'avaient jamais mis en évidence de produit dérivant de cette attaque. La nitration en ipso d'un groupe méthoxy a cependant été rapportée pour le tétraméthoxy-1,2,3,5 benzène (10) composé où la position 2 est particulière-

ment activée. Pour produire le cation phényle, nous avons utilisé la seule source connue en solution (11,12), la décomposition hétérolytique des sels d'arénediazonium. Dans les composés aromatiques cette réaction est hétérogène et les rendements en produits phénylés sont faibles. Afin d'augmenter les rendements nous avons décomposé les sels d'arénediazonium dans des solvants polaires aprotiques comme l'acétonitrile (11) et le DMSO (13) et en présence d'éther couronne (7).

RESULTATS ET DISCUSSION

La thermolyse du tétrafluoroborate de benzenediazonium 1 en présence de chloro-4 anisole en milieu homogène ou hétérogène conduit à des mélanges complexes. En comparant leurs caractéristiques physiques et spectrales à celles d'échantillons préparés spécifiquement nous avons identifié, outre les produits résultant de l'attaque du solvant ou du contre ion par le cation phényle, les composés suivants : le chloro-5 méthoxy-2 biphenyle 2, le chloro-2 méthoxy-5 biphenyle 3, le chloro-4 diphenyléther 4, le chloro-2 méthoxy-4 biphenyle 5 et le chloro-4 méthyl-2 anisole. Ces composés résultent soit d'une attaque sur le cycle aromatique (C-phénylation) comme l'illustre le mécanisme représenté schéma 1 soit d'une attaque sur l'atome d'oxygène (O-phénylation).

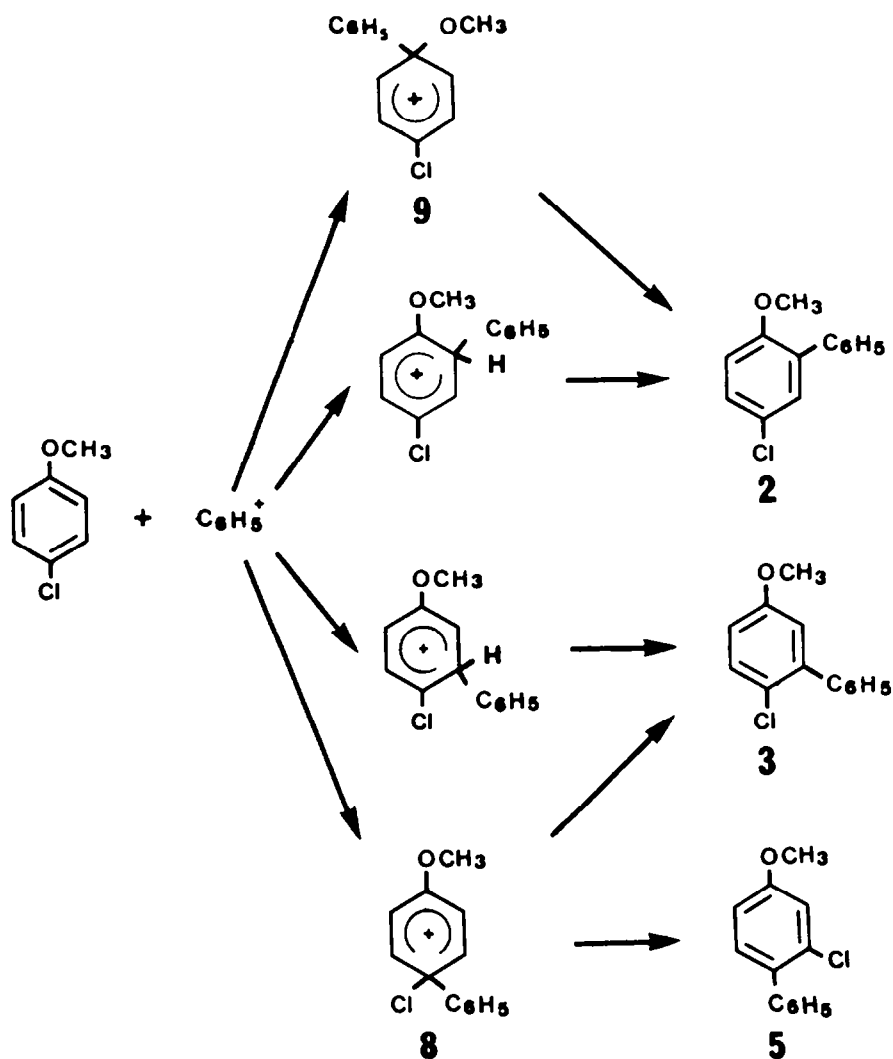


Schéma 1

O-phénylation

Le cation phényle attaque l'atome d'oxygène du groupe méthoxy, l'ion oxonium 7 obtenu est un électrophile très réactif qui est transformé en chloro-4 diphényléther 4 par réaction avec un nucléophile (BF_4^- , solvant ou substrat) comme nous l'avons observé lors de la phénylation cationique de l'anisole (7). La réactivité du chloro-4 anisole vis-à-vis de l'oxonium 7 est inférieure à celle de l'anisole, car le chloro-4, méthyl-2 anisole, produit principal de cette réaction, ne représente que 2 % de la quantité de 4 lors de la décomposition dans l'acétonitrile. De façon analogue la formation de diphenylsulfure par l'intermédiaire de l'ion méthyldiphénysulfénium a été signalée (14) lors de la phénylation cationique du thioanisole. Il est à noter qu'en phase vapeur le cation phényle a un comportement identique, la décomposition spontanée du ditritio-1,4 benzène en présence de méthylpropyléther conduit principalement à l'anisole (15).

C-phénylation

La substitution sur le cycle aromatique présente deux points remarquables : la formation de chloro-2 méthoxy-4 biphenyle 5 et l'absence de phényl-4 anisole 6. Il est clair que 5 résulte d'un réarrangement intramoléculaire 1-2 de l'ion ipso-arénium 8. Une migration semblable du chlore lors de l'isomérisation de chlorobiphenyles en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium a été rapportée par WEINGARTEN (16). Par contre comme nous n'avons détecté ni 6, ni le dichloro-2,4 anisole, la migration intermoléculaire de Cl^+ est exclue dans nos conditions expérimentales et dans les limites de la précision d'une analyse par chromatographie en phase vapeur (C P G).

Un déplacement 1-2 du groupe phényle de l'ion ipso-arénium 8 par l'intermédiaire d'un ion phénonium ponté peut aussi être envisagé, on obtiendrait alors le même composé 3 que par addition directe du cation phényle sur la position 3. Etant donné ces deux possibilités de formation, la présence de 3 ne permet pas de trancher la question du déplacement 1-2 du phényle. Il en est de même pour la migration 1-2 du phényle à partir de l'ion ipso-arénium 9 car 2 a aussi 2 origines possibles (schéma 1). Cependant la variation des pourcentages des différents composés en fonction des conditions réactionnelles (Tableau 1) donne des renseignements sur l'aptitude à la migration de Cl^+ et C_6H_5^+ . A titre de comparaison nous avons fait figurer également dans le Tableau 1, les résultats obtenus dans des conditions analogues avec l'iodo-4 anisole.

Tableau 1 : Répartition des dérivés phénylés du chloro-4 et de l'iodo-4 anisole en fonction des conditions expérimentales.

			Répartition en % (a)					Rapport	
Cond. Expérimentales	exp	X	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>3/2</u>	
Milieu hétérogène	1(a)	Cl	37	21	27	15	0	0,57	
	2	I	43	16,5	25	0	15,5	0,38	
Milieu homogène	CH ₃ CN	3(a)	Cl	38	20	32	11	0	0,53
	18-C-6(r=5)	4(a)	Cl	40,3	17,5	35	7,2	0	0,44
	18-C-6(r=10)	5	Cl	41	20	39	0	0	0,49
	DMSO	6	Cl	41	21	38	0	0	0,51
	DMSO	7	I	35,4	17,3	40	0	7,3	0,49

(a) Le rendement en dérivés phénylés du chloro-4 anisole est de exp:1 (4 %) , exp:3 (11 %) ; exp:4 (13%).

En milieu hétérogène, le chloro-4 anisole et l'iodo-4 anisole ont des réactivités très semblables comme le fait apparaître la comparaison des répartitions des dérivés phénylés de ces deux composés (exp. 1,2). En effet les pourcentages de 4 résultant de la O-phénylation sont identiques. De même 5 et 6 qui résultent tous deux de l'attaque en position ipso représentent chacun 15 % des dérivés phénylés bien que le mécanisme de leur formation soit différent : migration 1-2 du chlore pour l'un, élimination de l'iode pour l'autre. Seuls les pourcentages des isomères 2 et 3 diffèrent légèrement, la migration 1-2 du phényle à partir de 8 pourrait être à l'origine de la plus forte proportion de 3 observée dans le cas du chloro-4 anisole. En milieu homogène, la distribution des produits de la phénylation du chloro-4 anisole est fonction des conditions expérimentales (exp. 3,4,5, et 6). Alors que le rapport de (3/2) est sensiblement constant et peu différent de celui mesuré en milieu hétérogène, le pourcentage de 5 varie beaucoup. Le milieu a donc une influence très importante sur le devenir de l'ion ipso-arénium 8.

Réactions des ions ipso-arénium

En milieu hétérogène, la migration 1-2 du chlore est une réaction importante de 8 puisqu'elle représente 15 % de l'ensemble des dérivés phénylés du chloro-4 anisole. Par contre un solvant polaire diminue (exp 3) ou même annule (exp 6) la formation de 5. L'éther-couronne 18-C-6 a un effet analogue (exp 4 et 5), le pourcentage de 5 chute jusqu'à s'annuler pour un rapport éther-couronne sel de diazonium égal à 10. Ces observations impliquent qu'en milieu homogène 8 réagit suivant plusieurs réactions parallèles. Ces réactions qui entrent en compétition avec la migration 1-2 du chlore sont d'autant plus importantes que le solvant est plus nucléophile (exp 3 et 6) et que la concentration du nucléophile est plus élevée (exp 4 et 5). Par analogie à la nitration du chloro-4 anisole (1a, 8, 9), 8 pourrait soit être transformé en chloro-4 phényl-4 cyclohexadiénone-2,5 10 par déméthylation, soit former un produit d'addition avec le nucléophile, soit par réversibilité conduire aux produits de départ. Dans l'hypothèse de la déméthylation de 8, nous aurions du identifier en fin de réaction 10 ou le composé le plus probable de son réarrangement en milieu acide le chloro-3 phényl-4 phénol 11 (17). L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie sur alumine et spectrophotométrie IR n'a pas révélé la présence de composé présentant les deux bandes caractéristiques des cyclohexadiénones-2,5 dans la région 1615-1680 cm^{-1} (18). L'absence de phénol a été prouvée par C P G. Contrairement à ce que nous avons observé pour l'oxonium 7, nous ne sommes donc pas parvenus à mettre en évidence la déméthylation de 8.

Par comparaison au milieu hétérogène, la présence d'un composé nucléophile ne favorise pas la réversibilité de l'addition du cation phényle en position ipso. A notre avis l'addition de 8 au solvant ou à l'éther couronne est une autre possibilité ; les cations ainsi obtenus présentent probablement différentes réactions complexes puisque nous ne sommes pas parvenus à détecter des produits qui en dérivent.

Cette addition confère au solvant un rôle de piège vis-à-vis de 8 et la proportion de 8 piégée sera d'autant plus importante que le solvant est plus nucléophile. En conséquence la quantité de 5 et celle de 3 formée par migration 1-2 du phényle devrait varier parallèlement en fonction de la nucléophilie du milieu. En comparant les résultats obtenus (exp 3 et 6) nous constatons que le pourcentage de 5 passe de 11 à 0 % alors que le rapport (3/2) reste constant. Comme 2 et 3 ont chacun deux origines possibles, la constance du rapport (3/2) implique soit que 2 et 3 proviennent essentiellement de la déhydrophénylation, soit que la migration 1-2 du phényle à partir de 8 et de 9 est modifiée de façon semblable par la nucléophilie du milieu. La seconde hypothèse ne peut être envisagée que si on montre que C_6H_5^+ attaque en position ipso du méthoxy. Or nos résultats relatifs à la phénylation de l'iodo-4 anisole sont en faveur d'une telle attaque. Pour ce composé, l'ion ipso-arénium 9' résultant de l'addition en ipso du méthoxy doit se comporter comme 9 par contre le devenir de 8' résultant de l'attaque ipso de l'iode doit être différent de celui de 8, la migration 1-2 du phényle étant dans ce cas peu probable car elle est en compétition avec celle de 1^+ . Donc si 9' est formé, en milieu hétérogène il conduira à 2 alors que dans le DMSO il sera piégé ce qui doit se traduire dans ce solvant par une diminution du pourcentage de 2 par rapport à celui de 3. Nous observons effectivement que le rapport 3/2 passe de 0,38 en milieu hétérogène (exp 2) à 0,49 dans le DMSO (exp 7). En conséquence l'attaque en position ipso du méthoxy doit être prise en consi-

dération dans l'étude de la réactivité du chloro-4 anisole vis-à-vis du cation phényle bien que nous n'ayons pas détecté le chloro-4 méthoxy-2 biphenyle. L'absence du produit résultant de la migration 1-2 du méthoxy ne met pas en cause la formation de 9 car il a été montré lors du réarrangement de la méthoxy-4, méthyl-4 cyclohexadiénone-2,5 en milieu acide où les groupes méthoxy et méthyle sont en compétition que seul le méthyle migre (19).

La recherche de produit d'addition entre 9 et un nucléophile tel que l'anion acétate est impossible, car cet ion induit la décomposition homolytique du sel de diazonium. L'importance de l'attaque en ipso du méthoxy ne peut donc être déterminée que par la variation du pourcentage de 2 en présence de piège qui ne modifie pas le mécanisme de la décomposition du sel de diazonium tel que le DMSO. Ce composé est un piège très efficace de 8 comme le montre l'absence de 5 dans ce solvant, il en est certainement de même pour 9. La comparaison entre les distributions des produits phénylés mesurées en milieu hétérogène et dans le DMSO permet donc d'estimer (20) la réactivité de chaque site réactionnel du chloro-4 anisole (schéma 2).

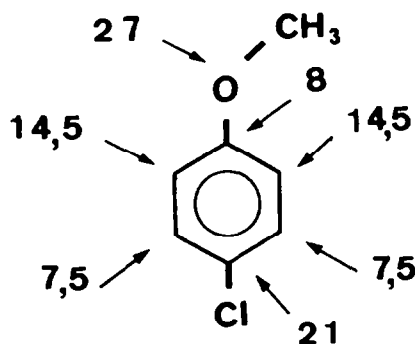


Schéma 2

Réactivité des différents sites réactionnels du chloro-4 anisole vis-à-vis du cation phényle

Cette estimation montre que l'attaque en position ipso du méthoxy est aussi importante que celle de l'atome de carbone 3 du cycle. Il apparaît également que malgré la désactivation due à l'effet inductif du chlore, la position 4 en ipso de cet atome est la plus réactive du cycle.

Réactions secondaires

En milieu hétérogène la réaction la plus importante est la réaction de SCHIEMANN qui conduit au fluorobenzène et au trifluorure de bore.

Dans l'acétonitrile on observe une quantité importante d'acétanilide qui résulte de l'hydrolyse du cation $C_6H_5-N^+-CH_3$ formé par addition de $C_6H_5^+$ sur l'atome d'azote (21).

Dans le DMSO, l'attaque de l'atome d'oxygène du solvant par $C_6H_5^+$ conduit après cyclisation à l'oxa-1 thia-3 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène comme l'ont rapporté KOBAYASHI et coll (13).

PARTIE EXPERIMENTALE

L'acétonitrile et l'éther couronne 18-C-6 sont les produits commerciaux et ont été utilisés tels quels. Le diméthylsulfoxyde a été distillé sous pression réduite après séchage sur hydrure de calcium. Le chloro-4 anisole a été recristallisé sa pureté estimée par C P G est supérieure à 99,9 %. Le tétrafluoroborate de sodium (22) a été purifié deux fois par dissolution dans l'acétone et précipitation par addition d'éther éthylique. Les C P G analytiques ont été réalisées avec un appareil Varian 2400 (détecteur à ionisation de flamme), la composition des mélanges a été déterminée en utilisant une référence interne. Pour les C P G préparatives nous avons utilisé un appareil Varian 2700 (détecteur à conductibilité thermique). Les spectres R M N 1H ont été effectués à l'aide d'un appareil Brucker WP 80 dans le chloroforme deutérié. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million et les constantes de couplages (J) en hertz, le tétraméthylsilane étant pris comme référence.

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil AEI - MS - 30 en couplage C P G - masse avec un chromatographe Girdel série 75 ou en introduction directe. Les analyses centésimales ont été faites par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. à Vernaison.

Mode opératoire général pour la phénylation du chloro-4 anisole dans l'acétonitrile.

Le tétrafluoroborate de benzénediazonium (0,96 g, 5 mmoles) est ajouté en une fois à une solution de chloro-4 anisole (5 cm³, 41 mmoles) dans l'acétonitrile (5 cm³).

Le mélange est agité à 80° jusqu'à décomposition totale (absence de couplage avec le naphthol-2), après refroidissement et addition de chloro-3 méthoxy-4 biphenyle (référence interne) le rendement en acétanilide est mesuré par C P G : SE 52 10 % sur chromosorb W 80/100, 100° programmation 4°/min jusqu'à 240°, N₂ 1,2 l/h, acétanilide 18 min, référence 31 min. Après addition de n-hexane (20 cm³), l'acétanilide est éliminé par lavage à l'eau (5x100 cm³) et filtration, la proportion : 4/(2+3+5) est alors déterminée par C P G dans les mêmes conditions mais en isotherme à 190°, 4 a un temps de rétention de 9 min, les isomères 2, 3 et 4 de 16 min, la référence de 23,5 min et 11 de 25 min. Après concentration les isomères 2, 3 et 5 sont collectés ensemble par C P G préparative : SE 52 10 % sur chromosorb W 60/80, 150° programmation 6°/min jusqu'à 270°, He, 6 l/h et dosés par R M N en mesurant la surface des signaux des protons des groupes méthoxy. La précision de cette méthode testée en préparant un mélange synthétique des trois composés purs préparés spécifiquement est de 3 %. Le rendement en chloro-4 méthyl-2 anisole a été mesuré à partir du mélange brut par C P G : QF1 8 % sur chromosorb W 80/100, en isotherme à 70°, le chloro-4 méthyl-2 anisole a un temps de rétention de 10 min, le dichloro-2,4 anisole de 16 min. Après avoir vérifié l'absence totale de dichloro-2,4 anisole dans le mélange, nous l'avons utilisé comme référence interne. Le chloro-4 méthyl-2 anisole a été caractérisé par comparaison de son temps de rétention et de son spectre de masse avec celui d'un échantillon préparé spécifiquement, la quantité formée est très faible 0,06 % par rapport au sel de diazonium. La formation de chloro-4 méthyl-3 anisole ne peut cependant pas être exclue car les 2 isomères ont le même temps de rétention en C P G et la présence d'une faible proportion de chloro-4 méthyl-3 anisole ne modifierait pas sensiblement le spectre de masse du chloro-4 méthyl-2 anisole.

Dans le diméthylsulfoxyde

Le mode opératoire est celui décrit pour l'acétonitrile.

En présence d'éther couronne 18-C-6.

Le mode opératoire est le même, le tétrafluoroborate de benzénediazonium (0,96 g, 5 mmoles) étant ajouté à une solution de 18-C-6 (6,6 g, 25 mmoles) dans le chloro-4 anisole (10 cm³), 82 mmoles). Le traitement à l'eau après réaction élimine l'éther couronne.

En milieu hétérogène

Même mode opératoire à partir de (0,96 g) de sel de diazonium dans le chloro-4 anisole (10 cm³, 82 mmoles).

Chloro-4 diphenylether

La réduction (23) par la poudre de zinc et le chlorure de calcium du nitro-4 diphenylether (24) obtenu par réaction du chloro-4 nitrobenzène avec le phénate de sodium conduit à l' amino-4 diphenylether. Ce composé est transformé en 4 par la méthode de SANDMEYER. Eb/12 = 158°-160°, litt(25) Eb/7 = 146°-150°. Il est à noter que la chloration directe du diphenylether conduit à des proportions d'isomère 2 notables.

Chloro-5 méthoxy-2 biphenyle

L' amino-5 hydroxy-2 biphenyle est obtenu par couplage de l'hydroxy-2 biphenyle avec sel de diazonium de l'acide amino-4 benzènesulfonique puis traitement à l'hydrosulfite de sodium (26) F = 200°, litt (26) F = 201°. Le chloro-5 hydroxy-2 biphenyle est préparée par la méthode de SANDMEYER Eb/10 = 162°-165°, litt (27) Eb/2 = 128°-130°. Ce composé (5 g, 24,4 mmoles) est méthylé par action d'un excès de sulfate de diméthyle dans une solution aqueuse de potasse (2N), après distillation 2 est recueilli sous forme d'une huile incolore (4,9 g, 92 %) Eb/12 = 185°-186°. Calc. pour C₁₃H₁₁ClO : C. 71,40 ; H. 5,04 ; Cl. 16,25 ; trouvée : C. 71,45 ; H. 4,83 ; Cl. 16,32. R M N ¹H, 3,78 (3H,s, OCH₃) 6,70-7,60 (8H,m,H arom). SM : m/z 218 (M⁺, 100), 203 (M-CH₃,13), 183 (M-Cl, 2), 175 (M-CH₃-CO,2), 168 (M-CH₃-Cl, 88), 139 (26), 109 (5), 76 (10), 70 (18)

Chloro-2 méthoxy-5 biphenyle

L' amino-2 hydroxy-5 biphenyle est préparé selon une méthode décrite (28) par réduction et hydroxylation du nitro-2 biphenyle dans l'acide sulfurique dilué en présence d'aluminium. F = 116°, litt (28) F = 115-118°. Le chloro-2 hydroxy-5 biphenyle est préparé par la méthode de SANDMEYER Eb/0,15 = 121°-124°, litt (29) F = 63°. Ce composé (3 g, 14,6 mmoles) est traité à température ambiante par un excès de diazométhane dans l'éther éthylique. Après une nuit le mélange réactionnel est lavé avec une solution de soude diluée, extrait à l'éther et séché. Après distillation 3 est recueilli sous forme d'une huile légèrement jaune (2,6 g, 81 %) Eb/0,15 = 110°-112°. Calc. pour C₁₃H₁₁ClO : C. 71,40 ; H. 5,04 ; Cl. 16,15 ; trouvée : C. 71,25 ; H. 5,06 ; Cl. 16,97. R M N ¹H, 3,80 (3H,s,OCH₃) ; 6,70-7,60 (8H,m,H arom). SM : M/z 218 (M⁺, 100), 203 (M-CH₃, 1,4), 175 (M-CH₃-CO, 31), 168 (M-CH₃-Cl, 7), 152 (7), 139 (19), 109 (10), 75 (4). Le spectre de masse de ce composé a été décrit (30).

Chloro-2 méthoxy-4 biphenyle

L' amino-4, chloro-3 anisole est préparé selon une méthode décrite (31) par réduction et chlora-

tion du p-nitroanisole dans l'acide chlorhydrique en présence d'étain. Eb/15 = 125°, litt (31) Eb/31 = 156°. Ce composé (10,0 g, 63 mmoles) est dissout dans 200 ml de benzène sec et diazoté par addition de nitrite de t-butyle (10 g, 0,1 mole). Après un reflux de 5 h, le solvant est évaporé, la distillation sous vide du résidu donne 6,2 g (45 %) de 5 sous forme d'une huile légèrement jaune. Eb/15 = 192-194. Calc pour $C_{13}H_{11}ClO$: C. 71,40 ; H. 5,04 ; Cl. 16,25 ; trouvée : C. 71,32 ; H. 5,12 ; Cl. 16,25. R M N 1H , 3,84 (3H,s, OCH₃) ; 6,70-7,50 (8H,m,H arom). S M : m/z 218 (M⁺, 100), 203 (M-CH₃, 16), 175 (M-CH₃-CO, 17), 168 (M-CH₃-Cl, 3,3) 139 (15).

Chloro-3 méthoxy-4 biphenyle.

Ce composé a été préparé par chloration puis méthylation de l'hydroxy-4 biphenyle. F = 93°, litt (32) F = 93°

Chloro-4 méthyl-2 anisole.

Ce composé a été préparé (81 %) par méthylation du chloro-4 méthyl-2 phénol avec le sulfate de méthyle (33) F = 36-37, litt (32), F = 37. S M : m/z 156 (M⁺, 100), 141 (M⁺-CH₃, 55), 121 (M⁺-Cl, 18), 113 (M⁺-CH₃-CO, 9,5), 91 (9), 77 (40).

Chloro-4 méthyl-3 anisole.

Ce composé a été préparé (83 %) par méthylation du chloro-4 méthyl-3 phénol avec le sulfate de méthyle (33) Eb/0,9 = 58 litt (34) Eb/0,05 = 60-62. S M : m/z 156 (M⁺, 100), 141 (M⁺-CH₃, 27), 121 (M⁺-Cl, 15), 113 (M⁺-CH₃-CO, 36) 91 (18), 77 (41).

Dichloro-2,4 anisole.

Ce composé a été préparé (73 %) par méthylation du dichloro-2,4 phénol avec le sulfate de méthyle (35). Eb/0,15 = 57 litt (34) Eb/10 = 103-104.

BIBLIOGRAPHIE et NOTES

- 1) a) C.L. Perrin et G.A. Skinner, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 3389 (1971) ;
b) C.L. Perrin, J. Org. Chem., **36**, 420 (1971).
- 2) S.R. Hartshorn, Chem. Soc. Rev., **3**, 167 (1974).
- 3) D.J. Blackstock, A. Fischer, K.E. Richards, J. Vaughan et G.J. Wright, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 641 (1970) ; D.J. Blackstock, J.R. Cretney, A. Fischer, M.P. Hartshorn, K.E. Richards, J. Vaughan et G.J. Wright, Tetrahedron. Lett., 2793 (1970).
- 4) C. Bloomfield, R.B. Moodie et K. Schofield, J. Chem. Soc. Perkin. Trans II., 1793 (1983).
- 5) P.C. Myhre, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 7921 (1972).
- 6) K. Schofield, "Aromatic Nitration", Cambridge University Press, Cambridge, 182 (1980).
- 7) H. Eustathopoulos, J. Court et J.M. Bonnier, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 803 (1983).
- 8) R. Moodie, K. Schofield et G.D. Tobin, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 180 (1978).
- 9) C. Bloomfield, A.K. Manglik, R.B. Moodie, K. Schofield et G.D. Tobin, J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 75 (1983).
- 10) B.A. Collins, K.E. Richards et G.J. Wright, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1216 (1972).
- 11) R.A. Abramovitch et F.F. Gadallah, J. Chem. Soc., B, 497 (1968).
- 12) K. Laali, I. Szele et K. Yoshida, Helv. Chim. Acta., **66**, 1710 (1983).
- 13) M. Kobayashi, H. Minato, E. Yamada et N. Kobori, Bull. Chem. Soc., Jap., **43**, 215 (1970).
- 14) M. Kobayashi, H. Minato, J. Fukui et N. Kamigata, Bull. Chem. Soc., Jap., **48**, 729 (1975).
- 15) S. Fornarini et M. Speranza, J. Chem. Soc. Perkin. Trans II., 171 (1984).
- 16) H. Weingarten, J. Org. Chem., **27**, 2024 (1962).
- 17) Pour une discussion sur les réactions de réarrangement de la chloro-4 méthyl-4 cyclohexadiénone-2,5 et de la méthyl-4 nitro-4 cyclohexadiénone-2,5 voir A. Fischer et G.N. Henderson J. Chem. Soc. Comm. 279 (1979) et les publications citées en référence.
- 18) H. Hart et G.J. Karabatsos, Advan. Alicycl. Chem. Academic Press New York, **1**, 184 (1966).
- 19) V.P. Vittulo et E.A. Logue, J. Org. Chem., **21**, 339 (1972).
- 20) Appelons u, v, w, x et y la réactivité de l'atome d'oxygène et des positions 1, 2, 3 et 4 du chloro-4 anisole. Dans le DMSO 2 et 3 résultent uniquement de l'attaque directe par C₆H₅⁺ nous avons donc (exp 6) % 2 = 41 proportionnel à w : % 2 - 41 α w de même % 3 = 21 α x et % 4 = 38 α u. En milieu hétérogène ces trois réactivités sont inchangées, mais les ions ipso-arénium 8 et 9 ne sont plus piégés, 2 et 3 proviennent alors de l'attaque directe et de la migration 1-2 du phényle. Nous avons alors (exp 1) : % 2 = 37 α w + v, % 3 = 21 α x + y - z représente la quantité de 8 qui conduit à 5 par migration 1-2 du chlore, % 4 = 27 α u et % 5 = 15 α z. La résolution de ce système conduit à u = 38, v = 11,5, w = 41, x = 21, y = 29,5 et z = 20,5. En normalisant à 100 on obtient la répartition de réactivité représentée schéma 2.
- 21) L.G. Makarova et A. Nesmeyanov, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R, Otdel Khim Nauk, 1019 (1954).
- 22) D. Schulte-Frohlinde et H. Blume, Z. phys. Chem. **59**, 299 (1968).
- 23) C.M. Suter, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2583 (1923).
- 24) H.A. Scarborough, J. Chem. Soc., 2364 (1929).
- 25) R.Q. Brewster, G. Stevenson, J. Chem. Soc., **62**, 3144 (1940).
- 26) L.F. Fieser a) J. Am. Chem. Soc., **70**, 3165 (1948).
b) "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, John Wiley, 39 (1943).
- 27) A. Weissberger, I.F. Salminen, J. Am. Chem. Soc., **67**, 58 (1945).
- 28) F.R. Bean, USP 2446519 (1944).
- 29) R.O. Craw, Rec. trav. chim., **50**, 753 (1931).
- 30) J. Sparling, D. Fung, S. Safe, Biomedical Mass Spectrometry, **7**, 13 (1980).
- 31) W.G. Hurst, J.F. Thore, J. Chem. Soc., **107**, 934 (1915).
- 32) J.C. Colbert, W. Meigs, H. Stherke, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2128 (1934).
- 33) T.P.C. Mulholland, R.I.W. Horneywood, H.D. Preston et D.T. Rosewear, J. Chem. Soc., 4939 (1965).
- 34) Asharam Bhati, J. Chem. Soc., 730 (1963).
- 35) C.J. Schoot et K.H. Klaasens, Rec. Trav. Chim., **75**, 190 (1956).