

SUR LES PRÉSUMÉS *cis*-DIHALOGÉNURES DE QUINONES

J. Y. SAVOIE ET P. BRASSARD

Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec

Reçu le 18 mai 1966

RÉSUMÉ

En se basant sur des données de nature surtout spectrale, on a déjà conclu à une addition *cis* du chlore à la benzoquinone. Le *cis*-dichlorure, en solution alcoolique, se transformerait en son isomère *trans*, qui par la suite s'énoliserait en l'hydroquinone correspondante. Après avoir répété les travaux antérieurs et isolé les intermédiaires et les produits de la réaction en solution alcoolique, nous pouvons réaffirmer que, dans diverses conditions, le *trans*-dichlorure est le seul isomère décelable formé lors de la chloration. Les changements observés en solution alcoolique sont dus à une élimination suivie d'une réduction photochimique. L'étude des dibromures correspondants a conduit à des conclusions semblables.

ABSTRACT

It has been proposed, mainly on the basis of spectral evidence, that the addition of chlorine to *p*-benzoquinone gives the *cis*-dichloride, and that in an alcoholic solution this substance isomerizes to the *trans*-dichloride, which then enolizes to the corresponding hydroquinone. Upon reexamination of the evidence and isolation of the intermediates and end products of the reaction in an alcoholic solution, it can now be reasserted that the *trans*-dichloride is the only detectable isomer resulting from chlorination under various conditions. The observed changes in an alcoholic solution have been proven to be the result of elimination followed by photochemical reduction. Similar conclusions have been reached in the case of quinone dibromides.

Il est bien connu, depuis la fin du siècle dernier, que l'action du chlore et du brome sur les quinones conduit à des produits d'addition 1,2 (1-3). Plus tard, l'oxydation permanganique des dichlorures de *p*-benzoquinones en acide *dl*-dichlorosuccinique permettait à Dimroth *et al.* (4) de leur assigner la configuration *trans*. En 1954, ter Borg (5) aurait isolé les deux isomères du dichlorure de la benzoquinone; il leur assigna les configurations *cis* et *trans* et élaborait une interprétation des transformations observées en solution alcoolique.

Selon ter Borg, l'isomère *cis* s'obtiendrait par la méthode de Clark (3) et se décomposerait à 120° (λ_{\max} 250 m μ (ϵ 4 300)); l'action du chlorure de sulfuryle sur l'hydroquinone donnerait l'isomère *trans* (λ_{\max} 252 m μ (ϵ 14 750)), qui se décomposerait à 130°. De plus, il nie catégoriquement l'existence d'un dichlorure qui, pourtant, avait été décrit à plusieurs reprises, p.f. 143° (2) et 146° (3, 4). L'hypothèse de la transformation du *cis*-dichlorure en l'isomère *trans* et finalement en 2,3-dichlorohydroquinone est basée sur l'examen périodique du spectre d'absorption dans l'ultraviolet de cette substance en solution alcoolique.

Dans le cadre d'un projet sur les 2,3-dihydroquinones, nous avons répété le travail de ter Borg, mais nous n'avons pu reproduire ses résultats en dépit de nombreuses tentatives. Nous pouvons, en conséquence, proposer les mises au point suivantes.

Préparation des dihalogénures de quinones

Nous avons refait la préparation du dichlorure de la *p*-benzoquinone d'après la méthode de Clark (3), une méthode préconisée également par ter Borg. Nous y avons apporté en outre un grand nombre de modifications (variations de température et de vitesse d'addition, emploi de divers solvants, etc.) sans réussir à isoler autre chose que le dichlorure décrit par Clark. De plus, lors d'une réaction faite à -20°, nous avons obtenu ce dichlorure pur directement du milieu réactionnel (λ_{\max} 230 m μ (ϵ 9 800)). Cette seule et même substance s'obtient également par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'hydroquinone et par celle du dichlorure d'iodobenzène, qui donne généralement un produit d'addition *cis* (6), sur la

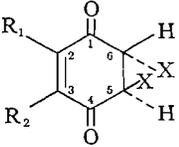
p-benzoquinone. Des résultats semblables ont été obtenus pour les dichlorures de la toluquinone, de l'*o*-xyloquinone et de la α -naphtoquinone, de même que pour les dibromures de ces quinones. En outre, des préparations présentant les caractéristiques décrites par ter Borg ont été obtenues à l'occasion, mais leur spectre infrarouge a démontré qu'elles étaient impures et contenaient des quantités certaines d'hydroquinones.

Spectroscopie

Ter Borg avait signalé et étudié la variation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du dichlorure de la benzoquinone en solution alcoolique. Toutefois, le spectre que nous avons observé diffère sensiblement de celui déjà publié. Les bandes d'absorption notées par ter Borg (5) pour le dichlorure de la benzoquinone (λ_{\max} 250 m μ (ϵ 4 300)), par Vischer (7) pour le dibromure de la benzoquinone (λ_{\max} 256 m μ) et par Andrews *et al.* (8) pour le dibromure de l'*o*-xyloquinone (λ_{\max} 275 m μ (ϵ 8 300)) sont identiques à celles que nous avons observées environ 1 h après la préparation de la solution et correspondent aux monohalogénoquinones correspondantes. Des solutions fraîches de ces trois substances révèlent des bandes d'absorption à 230 m μ , à 220 m μ et à 225 et 271 m μ . Ces bandes persistent, par ailleurs, lorsque l'on emploie des solvants non polaires comme le *n*-hexane.

La différence marquée entre les dibromures et les dichlorures de quinones lorsque l'on tente de les énoïser nous a incité à en rechercher la cause par la détermination des caractéristiques spectrales de ces substances (Tableau I) et des dicétotétrahydronaphtalènes (Tableau II). Mais, en l'absence de toute indication dans la littérature sur la conformation des énediones homocisoides, nous nous contenterons de signaler quelques effets.

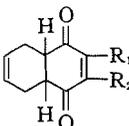
TABLEAU I

	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (m μ)	$\lambda_{\max}^{\text{n-hexane}}$ (m μ)	ϵ (<i>n</i> -hexane)	ν_{\max}^{KBr} (cm $^{-1}$)	$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ (cm $^{-1}$)
R ₁ = R ₂ = H, X = Cl	230	230	9 800	1 719	1 717
R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H, X = Cl	247	246-247	12 000	1 699, 1 718 (doublet)	1 705
R ₁ = R ₂ = CH ₃ , X = Cl	259	205	11 500	(1 680), 1 695	1 694
R ₁ , R ₂ = benzo, X = Cl	232 264 310			1 715	
R ₁ = R ₂ = H, X = Br	220	220	10 400	1 695, 1 705 (doublet)	1 707
R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H, X = Br	230 255	227 252	7 100 6 400	1 680, 1 700 (doublet)	(1 690), 1 704
R ₁ = R ₂ = CH ₃ , X = Br	225 271	222 267	5 900 8 400	1 697	1 699
R ₁ , R ₂ = benzo, X = Br	235-236 268-270 310	234-235 263 308	16 000 6 300 210	1 710	1 701

Spectres ultraviolets

La cyclohex-2-ène-1,4-dione, $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 233 m μ , $\lambda_{\max}^{\text{iso-octane}}$ 219 m μ (9), donne lieu à un effet de solvant considérable; par contre, nous avons noté une absence de cet effet dans le cas des dihalogénures de quinones. On pourrait peut-être attribuer ceci à une faible polarité de ces molécules, qui serait compatible avec une conformation dans laquelle les atomes d'halogène seraient axiaux.

TABLEAU II

	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH } 95\%}$ (μ)	$\lambda_{\max}^{\text{n-hexane}}$ (μ)	ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1})	$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ (cm^{-1})
$R_1 = R_2 = \text{H}$	222-223	221	1 685	1 695
$R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$	238-239	235	1 678	1 678
$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$	250-251	246	1 668, 1 677 (doublet)	1 678
$R_1, R_2 = \text{benzo}$	224	221	1 695	1 700

La règle modifiée de Fieser (10) s'applique bien aux dicétotétrahydronaphtalènes et assez bien aux dichlorures de quinones mais à condition de donner aux atomes de chlore un effet constant; ceci impliquerait que tous les dichlorures ont la même conformation. Elle ne s'applique pas aux dibromures car, à l'exception de celui de la *p*-benzoquinone, ils montrent deux bandes assez mal définies.

Spectres infrarouges

La cyclohex-2-ène-1,4-dione montre une bande, ν^{CCl_4} 1 690 cm^{-1} , qui concorde bien avec celle du dicétotétrahydronaphtalène, $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1 695 cm^{-1} ; mais, toute corrélation entre l'orientation de l'atome d'halogène et la fréquence d'absorption du groupe carbonyle devient hasardeuse à défaut de substance isomère ou de structure établie auxquelles on peut se référer (cf. réf. 11, par exemple).

La régularité de la diminution de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ (Tableau I) (11-12 cm^{-1} pour les dichlorures et 3-5 cm^{-1} pour les dibromures de quinones) suggère que dans chacun de ces groupes les substances ont la même conformation et que les différences de réactivité ne sont pas d'ordre conformationnel.

La 2,3,5,6-tetrabromocyclohexane-1,4-dione (1) et le composé chloré correspondant (3) ($\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$ 1 750 cm^{-1} et $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$ 1 754 cm^{-1} , respectivement) montrent, par ailleurs, des bandes d'absorption caractéristiques de cétones α, α' -dihalogénées dans lesquelles les atomes d'halogène sont nettement équatoriaux (12).

Elimination

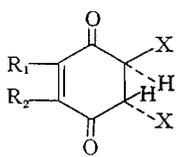
Par l'emploi de solutions alcooliques plus concentrées de dichlorures et de dibromures de quinones, nous avons pu, après la disparition de la bande d'absorption originale, isoler, pour quelques substrats, la monohalogenoquinone correspondante. La vitesse d'élimination augmente avec la proportion d'eau dans le solvant et aussi par addition d'halogénures alcalins. L'effet du fluorure de sodium est particulièrement frappant (Tableau III). Lorsque les solutions sont placées dans l'obscurité, la bande d'absorption, due à la quinone, ne varie plus pour toute fin pratique. Mais à la lumière, elle fait lentement place à une troisième bande dans la région caractéristique des hydroquinones. Dans quelques cas, cette hydroquinone a été isolée et était identique à la monohalogenohydroquinone correspondante.

La réduction photochimique des quinones est bien connue (réf. 13, par exemple) et ne surprend pas si ce n'est par sa facilité, car elle ne nécessite ni source lumineuse, ni lumière directe du soleil.

Enolisation

On a déjà souligné que le dibromure de la benzoquinone ne s'enolise pas en 2,3-bromo-hydroquinone (4, 5) et, en dépit de nombreuses tentatives, nous n'avons pu modifier ce résultat. Toutefois l'oxydation permanganique de ce dibromure de benzoquinone en acide

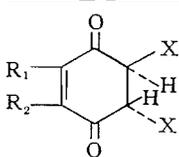
TABLEAU III



	Solvant	Première bande, λ_{\max} ($t = 2$ min)	Deuxième bande, λ_{\max} , t à ϵ_{\max}	Troisième bande, λ_{\max} , t à ϵ_{\max}
$R_1 = R_2 = H$, $X = Cl$	EtOH 80%	230	251, 30 min	296, ~48 h
$R_1 = R_2 = H$, $X = Cl$	EtOH 99%	230	251, 72 h	296, >7 jours
$R_1 = R_2 = H$, $X = Cl$	EtOH 99% à l'obscurité	230	251, 72 h	—
$R_1 = R_2 = H$, $X = Br$	EtOH 80%	220	256, 40 min	296, ~48 h
$R_1 = R_2 = H$, $X = Br$	EtOH 95%	220	256, 25 h	296, >3 jours
$R_1 = R_2 = H$, $X = Cl$	EtOH 80% à l'obscurité	220	256, 40 min	—
$R_1 = R_2 = H$, $X = Cl$	EtOH 80% + NaF 0.01 M	—	251, 2 min	296, 15 h

dl-dibromosuccinique lui assigne pourtant la même configuration qu'au dichlorure. Nous avons, par ailleurs, observé que les énoisations peuvent se faire rapidement au moyen de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide bromhydrique sec dans l'éther. Dans ces conditions le dibromure de *o*-xyloquinone se transforme en 5,6-dibromo-*o*-xylohydroquinone, à l'instar des dichlorures. Par contre, avec le dibromure de la benzoquinone on peut isoler un intermédiaire passablement stable (il n'a pu être analysé), dont les caractéristiques spectrales seraient celles de la 2,3,5-tribromocyclohexane-1,4-dione. Dans les mêmes conditions expérimentales, cet intermédiaire se transforme éventuellement en 2,5-dibromohydroquinone; dans l'alcool, il se convertit en 2,5-dibromobenzoquinone. Il semble donc que le cours de la transposition puisse être plus complexe qu'on ne l'avait supposé (4) et que l'élimination d'une molécule de HBr soit suivie de l'addition 1,2 de cette substance à une autre molécule de dibromure plutôt qu'à la bromobenzoquinone. D'ailleurs, l'addition de HBr à la bromobenzoquinone donnerait surtout la 2,6-dibromohydroquinone (14) (Tableau IV).

TABLEAU IV



	Méthode	Produits (hydroquinones)	Quinones correspondantes
$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $X = Cl$	A,B	2-Méthyl-5,6-dichloro- 112.0-112.5° (110.7-111.5°) (18)	78.0-78.2° (77.7-78.5°) (18)
$R_1 = R_2 = CH_3$, $X = Cl$	A,B	2,3-Diméthyl-5,6-dichloro- 168.5-169.0° (163-164°) (19)	167-168° (159°) (19)
$R_1 = R_2 = H$, $X = Br$	A,B	2,5-Dibromo- 187-188° (186-187°) (20)	188-190° (188°) (20)
$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $X = Br$	A	2-Méthyl-5-bromo- 179° (179°) (3)	104° (105-106°) (3)
$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $X = Br$	B	Méthyltribromo- 203° (203°) (3)	234-235° (234°) (21)
$R_1 = R_2 = CH_3$, $X = Br$	A,B	2,3-Diméthyl-5,6-dibromo- 164-165° (163-164°) (17)	151-152° (152.5-153.0°) (22)

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion corrigés ont été déterminés en tube capillaire (appareil Thomas Hoover). Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil Beckman, modèle IR-4, et ont été calibrés à l'aide d'un film de polystyrène. Les spectres ultraviolets ont été déterminés avec un appareil Beckman, modèle DK-1A.

1. Addition du chlore aux quinones

Dichlorure de la p-benzoquinone (5,6-dichlorocyclohex-2-ène-1,4-dione)

Méthode A.—On fait barboter rapidement du chlore dans une solution de 10.8 g (0.1 mole) de *p*-benzoquinone dans 60 ml de chloroforme anhydre pendant 1 h à -20° . Après avoir entraîné l'excès de chlore dans un courant d'azote, filtré et lavé les cristaux avec un peu de chloroforme glacé, on obtient le dichlorure pur (10.8 g, 60%), p.f. 146.0–146.5° (litt. p.f. 143° (2), 146° (3)).

Méthode B.—On dissout la *p*-benzoquinone (10.8 g) dans un minimum de chloroforme sec (20 ml) à 25° et on sature de chlore un volume égal du même solvant. Après avoir réuni les deux solutions, on fait barboter du chlore dans le mélange pendant 10 min; puis on y ajoute 10 ml d'éther de pétrole (p.é. 30–60°). On isole le dichlorure (80%) comme ci-dessus, p.f. 145–146°.

Méthode C (5).—On ajoute goutte à goutte 24.0 g de chlorure de sulfuryle à une solution de 10.0 g de *p*-benzoquinone dans 100 ml d'éther anhydre. Après avoir agité pendant 1 h, on constate que la quinhydrone formée au début de la réaction s'est transformée en un précipité blanc du dichlorure. On refroidit, filtre et lave avec un peu d'éther glacé. Le dichlorure ainsi obtenu (40%) est pur, p.f. 146–146.5°.

Méthode D.—On ajoute par petites portions 5.5 g (0.02 mole) de dichlorure d'iodobenzène à une solution de 2.2 g (0.02 mole) de *p*-benzoquinone dans 20 ml d'acide acétique à 50° . Au moment de l'apparition d'une teinte rouge, on refroidit rapidement, on dilue avec de l'eau et l'on extrait avec du chloroforme (100 ml). Le dichlorure (1.5 g, 40%) cristallise dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole (p.é. 66–70°), p.f. 145–146°.

Pour les autres dichlorures, l'emploi de la méthode B donne les meilleurs résultats. Toutefois dans chaque cas, les trois premières méthodes conduisent au même produit. Les rendements varient de 70 à 80%.

5,6-Dichloro-2-méthylcyclohex-2-ène-1,4-dione (dichlorure de la toluquinone), p.f. 134.5° (litt. p.f. 135–136° (3)). *5,6-Dichloro-2,3-diméthylcyclohex-2-ène-1,4-dione (dichlorure de l'o-xyloquinone)*, p.f. 194.5°. *2,3-Dichloro-1,2,3,4-tétrahydronaphthalène-1,4-dione*, p.f. 178–180° (décomp.) (litt. p.f. 176° (15)).

2. Addition du brome aux quinones

5,6-Dibromocyclohex-2-ène-1,4-dione (dibromure de la p-benzoquinone)

A une solution de 10.8 g (0.1 mole) de *p*-benzoquinone dans 200 ml de CCl_4 anhydre, on ajoute un mélange de 16.0 g de brome, de 150 ml de CCl_4 et de 15 ml d'éther anhydre. On évapore aussitôt sous vide la moitié du solvant et l'on précipite le dibromure par addition d'éther de pétrole (p.é. 30–60°), p.f. 84.5–85.0° (26.8 g, 100%). Après avoir cristallisé deux fois dans l'éther de pétrole (p.é. 66–70°), la substance fond à 85.5–86.0° (litt. p.f. 86° (1)). L'oxydation permanganique de cette substance d'après la méthode de Dimroth *et al.* (4) conduit à l'acide *dl*-dibromosuccinique, p.f. et p.f. mixte 165–167° (litt. p.f. 166–167° (16)).

Les autres dibromures se préparent de façon analogue; les rendements sont supérieurs à 90%.

5,6-Dibromo-2-méthylcyclohex-2-ène-1,4-dione (dibromure de la toluquinone), p.f. 62.5° (litt. p.f. 61–62° (3)). *5,6-Dibromo-2,3-diméthylcyclohex-2-ène-1,4-dione (dibromure de l'o-xyloquinone)*, p.f. 103–103.5° (litt. p.f. 104–105° (8)). *2,3-Dibromo-1,2,3,4-tétrahydronaphthalène-1,4-dione*, p.f. 100–101° (litt. p.f. 92° (15)).

3. Réactions des dihalogénures de quinones dans l'éthanol

Les transformations des dihalogénures de quinones en solution alcoolique contenant de 1 à 20% d'eau ont été étudiées par la détermination périodique des spectres d'absorption dans l'ultraviolet. Une solution strictement fraîche ($t = 2$ min) de chaque dihalogénure révèle une ou deux bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus faibles que celles déjà mentionnées (5, 7, 8). Après un temps qui varie en fonction de la concentration en eau du solvant et sous l'effet des halogénures alcalins, ces bandes font place à l'absorption caractéristique des quinones monohalogénées correspondantes. Ces effets ainsi que celui de la lumière sur la persistance de ces dernières bandes sont résumés au Tableau III.

4. Identification des produits d'élimination et de réduction photochimique

Monohalogénoquinones

On dissout 3.0 g de dichlorure de la *p*-benzoquinone dans 100 ml d'éthanol à 80%. Après avoir agité pendant 1 h, on évapore l'alcool sous vide et l'on extrait le résidu avec du chloroforme. L'analyse chromatographique de cette solution (gel de silice, éther de pétrole (p.é. 30–60°)) ne révèle qu'un seul produit, la chloro-*p*-benzoquinone, p.f. et p.f. mixte 56–57° (litt. p.f. 57°), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 250 μ (ϵ 12 500).

Dans les mêmes conditions, le dibromure de la *p*-benzoquinone se transforme en bromo-*p*-benzoquinone, p.f. et p.f. mixte 56.0–56.5° (litt. p.f. 55–56°), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 256 μ (ϵ 11 600).

D'une solution de dichlorure de l'*o*-xyloquinone (0.8 g) dans 100 ml d'éthanol à 80%, on isole après 2 semaines la chloro-*o*-xyloquinone, p.f. et p.f. mixte 50.0–50.5°, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 267 μ (ϵ 13 300).

D'une façon analogue, on obtient la bromo-*o*-xyloquinone, p.f. et p.f. mixte 41–42° (litt. p.f. 42–43° (8)), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 275 μ (ϵ 13 400).

Monohalogénohydroquinones

On dissout 3.0 g de dichlorure de la *p*-benzoquinone dans 1 l d'éthanol à 80%. Après avoir laissé séjourner la solution à la lumière pendant 1 mois, on évapore l'alcool sous vide et l'on extrait le résidu avec du benzène. Après plusieurs cristallisations dans le chloroforme, la chlorohydroquinone est obtenue à l'état pur, p.f. et p.f. mixte 105° (litt. p.f. 106°), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 296 m μ . Di-acétate, p.f. et p.f. mixte 71.0–71.5° (litt. p.f. 72°).

De la même façon, le dibromure de la *p*-benzoquinone se transforme en bromohydroquinone, p.f. et p.f. mixte 112.5–113.5° (litt. p.f. 111°), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 296 m μ . Di-acétate, p.f. et p.f. mixte 75.0–75.5° (litt. p.f. 71–73°).

5. *Enolisation des dihalogénures de quinones**Méthode A*

On fait barboter de l'acide bromhydrique gazeux et sec dans une suspension de 5.4 g (0.05 mole) de dichlorure de la *p*-benzoquinone dans 100 ml d'éther anhydre jusqu'à ce que la substance se dissolve. On entraîne l'excès d'acide bromhydrique dans un courant d'azote, on évapore la solution à sec et l'on cristallise la 2,3-dichlorohydroquinone (5.2 g) dans le benzène, p.f. 147–148° (litt. p.f. 147–148° (17)).

On dissout la 2,3-dichlorohydroquinone dans un mélange d'eau et d'acide acétique et l'on y ajoute un excès d'une solution 1.3 M de FeCl₃ pour obtenir la 2,3-dichloro-*p*-benzoquinone (5.0 g), p.f. 101–102° (litt. p.f. 99–100° (14)).

Méthode B

On dissout par petites portions 2.2 g (0.02 mole) de dichlorure de la *p*-benzoquinone dans 25 ml d'acide sulfurique concentré à 0°. Après avoir agité pendant 20 min, on y ajoute 25 g de glace, on filtre et on lave le résidu avec très peu d'eau glacée. On obtient ainsi 2.1 g de 2,3-dichlorohydroquinone, p.f. 146–147°.

Méthode C

On dissout 10.0 g de dibromure de la *p*-benzoquinone dans 350 ml d'éther anhydre, on y fait barboter un courant rapide de HBr sec pendant 10 s et l'on agite à température ambiante pendant 30 min. On filtre et triture le résidu (7.5 g) dans de l'éther, p.f. 158–159° (décomp.), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH } 95\%}$ 283 m μ ; $\nu_{\text{max}}^{\text{KB}}$ 1 750, 1 730 et 1 692 cm⁻¹. La substance n'est pas très stable; il n'a donc pas été possible de la soumettre à l'analyse élémentaire. Il s'agit sans doute de la 2,3,5-tribromocyclohexane-1,4-dione puisque le spectre infrarouge n'indique pas d'insaturation et qu'elle se transforme rapidement en 2,5-dibromohydroquinone par l'emploi de la méthode A décrite ci-dessus.

REMERCIEMENT

Nous remercions le Conseil National des Recherches pour l'octroi d'une bourse de recherche à l'un de nous (J. Y. S.) et de subventions.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. U. NEF. Am. Chem. J. **12**, 463 (1890).
2. J. U. NEF. Am. Chem. J. **13**, 422 (1891).
3. T. H. CLARK. Am. Chem. J. **14**, 553 (1892).
4. O. DIMROTH, H. EBER et K. WEHR. Ann. **446**, 132 (1926).
5. A. P. TER BORG. Rec. Trav. Chim. **73**, 5 (1954).
6. C. J. BERG et E. S. WALLIS. J. Biol. Chem. **162**, 638 (1946).
7. E. B. VISCHER. J. Chem. Soc. 815 (1953).
8. K. J. M. ANDREWS, D. H. MARIAM et D. R. MAXWELL. J. Chem. Soc. 1844 (1956).
9. E. W. GARBISCH, JR. J. Am. Chem. Soc. **87**, 4971 (1965).
10. A. I. SCOTT. Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products. The Macmillan Co., New York, 1964. p. 61.
11. D. N. KIRK et V. PETROW. J. Chem. Soc. 1334 (1958).
12. R. N. JONES, D. A. RAMSAY, F. HERLING et K. DOBRINER. J. Am. Chem. Soc. **74**, 2828 (1952).
13. L. PAOLONI et G. B. MARINI-BETTOLO. Gazz. Chim. Ital. **87**, 395 (1957).
14. A. N. GRINEV et A. B. TERENT'EV. Vestn. Mosk. Univ. Ser. Mat. Mekhan. Astron. Fiz. i Khim. **12**, 147 (1957); Chem. Abstr. **53**, 3187 (1959).
15. T. ZINCKE et M. SCHMIDT. Ber. **27**, 2753 (1894).
16. A. MCKENZIE. J. Chem. Soc. **101**, 1196 (1912).
17. A. ECKERT et R. ENDLER. J. Prakt. Chem., [2], **104**, 81 (1922).
18. J. CASON, R. E. HARMAN, P. T. ADAMS et S. GOODWIN. J. Org. Chem. **16**, 328 (1951).
19. A. CLAU. J. Prakt. Chem., [2], **43**, 563 (1891).
20. E. SARAuw. Ann. **209**, 93 (1881).
21. F. FICHTER et M. RINDERSPRACHER. Helv. Chim. Acta, **10**, 41 (1927).
22. L. I. SMITH et F. L. AUSTIN. J. Am. Chem. Soc. **64**, 528 (1942).