

# L'ARYLATION DES QUINONES PAR LES SELS DE DIAZONIUM

## VI. SUR L'IDENTIFICATION DE L'ISOMÈRE OBTENU PAR L'ARYLATION DE LA TOLUQUINONE<sup>1</sup>

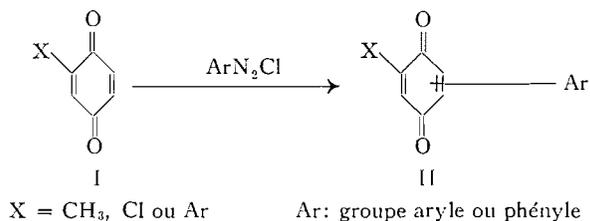
K. HOEGERLE<sup>2</sup> ET P. L'ÉCUYER

### RÉSUMÉ

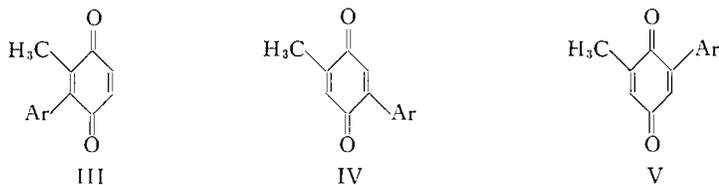
Les trois phényltoluquinones isomères ont été synthétisées à partir de diverses nitroimidines. Ces amines ont donné successivement, par condensation avec le benzène, des méthyl-nitro-biphényles, par réduction, des méthyl-aminobiphényles et finalement, par oxydation, la 2-méthyl-3-phényl-1,4-benzoquinone, la 2-méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone et la 2-méthyl-6-phényl-1,4-benzoquinone. La 2-méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone ainsi préparée et la phényltoluquinone obtenue par la réaction de la toluquinone avec le chlorure de benzène-diazonium sont identiques.

Une série de réactions analogues à partir de la 4-chloro-2-nitraniline a donné naissance successivement au 4-chloro-2-nitrobiphényle, au 4-chloro-2-aminobiphényle et à la 2-chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone. Cette phénylchloroquinone est identique à l'isomère principal isolé de la réaction entre la chloroquinone et le chlorure de benzène-diazonium.

Dans un travail précédent (1) nous avons décrit la réaction de la toluquinone (I, X = CH<sub>3</sub>) avec des sels de diazonium aromatiques en milieu tampon aqueux, réaction qui donne des monoaryltoluquinones (II, X = CH<sub>3</sub>). Il était déjà connu que, suivant des conditions semblables, des monoaryl-1,4-benzoquinones (I, X = Ar) donnent naissance à des 2,5-bisaryl-1,4-benzoquinones (II, X = Ar) (2, 3, 4, 5) et que la chloroquinone (I, X = Cl) produit des monoarylchloroquinones (II, X = Cl) isomères (6).



Toutefois, ces résultats ne permettaient pas de déduire d'une façon certaine lequel des trois isomères possibles, la 3-aryl-2-méthyl-1,4-benzoquinone (III), la 5-aryl-2-méthyl-1,4-benzoquinone (IV) ou la 6-aryl-2-méthyl-1,4-benzoquinone (V), est isolé du produit de la réaction de la toluquinone avec les sels de diazonium. Dans le but d'établir la constitution de cet isomère, nous avons synthétisé les trois phényltoluquinones XXI, XXII et XXIII par une suite de réactions non équivoques. Quant aux autres aryl-toluquinones qui se forment au cours de l'arylation de la toluquinone avec les sels de diazonium préparés à partir de diverses anilines substituées, il est fort probable qu'elles ont la même structure que la phényltoluquinone (II, X = CH<sub>3</sub>, Ar = φ) obtenue par la phénylation de la toluquinone (1).

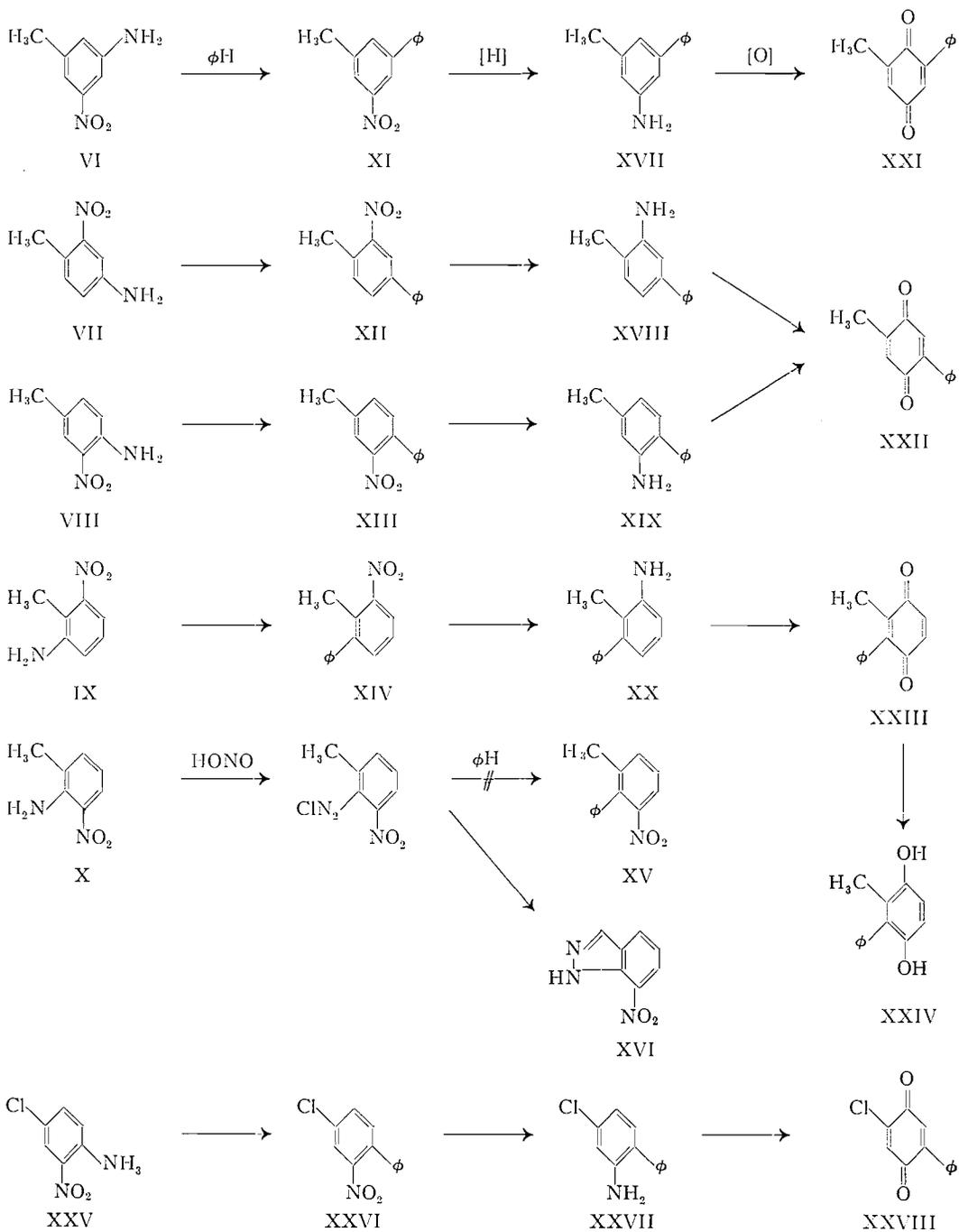


<sup>1</sup>Manuscrit reçu le 10 août, 1959.

Contribution du Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Qué.

<sup>2</sup>Bénéficiaire d'une bourse postdoctorale du Conseil National de Recherches du Canada.

En suivant la modification d'Ellis *et al.* (7), apportée à la réaction de Gomberg (8), nous avons fait agir le benzène sur le chlorure de diazonium provenant de la 3-méthyl-5-nitraniline (VI), de la 4-méthyl-3-nitraniline (VII), de la 4-méthyl-2-nitraniline (VIII), de la 2-méthyl-3-nitraniline (IX) et de la 6-méthyl-2-nitraniline (X). Ainsi nous avons obtenu respectivement le 3-méthyl-5-nitrobiphényle (XI), le 4-méthyl-3-nitrobiphényle (XII), le 4-méthyl-2-nitrobiphényle (XIII) et le 2-méthyl-3-nitrobiphényle (XIV).



Toutefois, exécutée avec la 6-méthyl-2-nitraniline (X), la réaction a conduit à la formation du 7-nitroindazole (XVI), (9, 10) au lieu du 6-méthyl-2-nitrobiphényle (XV).

La réduction catalytique des méthylnitrobiphényles dans l'éthanol en présence de palladium a donné avec de bons rendements le 3-méthyl-5-aminobiphényle (XVII), le 4-méthyl-3-aminobiphényle (XVIII), le 4-méthyl-2-aminobiphényle (XIX) et le 2-méthyl-3-aminobiphényle (XX) correspondants.

L'oxydation de ces méthyl-aminobiphényles par le peroxyde de plomb dans l'acide sulfurique 50% selon la méthode de Willstätter et Dorogi (11) a permis d'obtenir les trois phényltoluquinones isomères désirées, soient la 2-méthyl-6-phényl-1,4-benzoquinone (XXI), la 2-méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone (XXII) et la 2-méthyl-3-phényl-1,4-benzoquinone (XXIII).

La 2-méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone (XXII) ainsi obtenue et la phényltoluquinone isolée du produit de la réaction de la toluquinone avec le chlorure de benzène-diazonium se révélèrent identiques par leur point de fusion, le point de fusion mixte et leur spectre infrarouge (Fig. 1).

C'est aussi fort probablement l'isomère correspondant, c'est-à-dire la 2-méthyl-5-aryl-1,4-benzoquinone (IV), que l'on isole comme produit principal à la suite de la réaction entre la toluquinone et le chlorure de diazonium obtenu d'une aniline substituée (1).

Nous avons observé que la 2-méthyl-3-phényl-1,4-benzoquinone (XXIII) est instable. Lorsque la quinone est exposée à la lumière solaire, soit à l'état solide, soit en solution dans l'eau, l'acétone ou l'éther, elle se transforme assez rapidement en l'hydroquinone (XXIV) incolore correspondante, comme le démontre l'analyse. Fieser *et al.* (12) mentionnent une observation analogue faite au cours de la purification de la 2,3-diméthyl-1,4-benzoquinone. D'après ces auteurs, cette substance, lorsqu'elle est exposée au soleil, se décomposerait en un polymère incolore; mais il nous semble probable qu'elle se transforme plutôt en 2,3-diméthyl-hydroquinone.

Au cours de l'arylation de la toluquinone (1) nous avons constaté à plusieurs reprises l'apparition d'un film blanc à la surface d'échantillons d'aryltoluquinones conservés à la lumière du jour. Ces aryltoluquinones avaient été purifiées au préalable, mais n'avaient pas encore un point de fusion constant. Ceci nous fait supposer la présence de l'isomère 2-méthyl-3-aryle dans le produit de la réaction.

Une série de réactions analogue à celle qui a servi à la synthèse des phényltoluquinones a été exécutée à partir de la 4-chloro-2-nitraniline (XXV). Elle a donné successivement, par condensation avec le benzène, le 4-chloro-2-nitrobiphényle (XXVI), par réduction avec le fer activé (13), le 4-chloro-2-aminobiphényle (XXVII) et, finalement, par oxydation avec du peroxyde de plomb, la 2-chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone (XXVIII). Le point de fusion de cette phénylchloroquinone et celui de produit principal obtenu de la réaction entre la chloroquinone et le chlorure de benzène-diazonium que l'on croyait être la 2-chloro-6-phényl-1,4-benzoquinone (6) est le même. Le point de fusion mixte et les spectres infrarouges (Fig. 2) confirment l'identité des deux composés.

La préparation de la 2-méthyl-3-nitraniline (IX) à partir du 1,3,5-trinitrotoluène selon la méthode décrite dans la littérature (14) n'a donné que de mauvais résultats. En particulier, il a été impossible de réaliser le rendement mentionné pour la réduction du trinitrotoluène en 4-méthyl-3,5-dinitraniline. Pour cette raison nous donnons dans la partie expérimentale une description améliorée de sa synthèse par les intermédiaires 4-méthyl-3,5-dinitraniline et 2,6-dinitrotoluène.

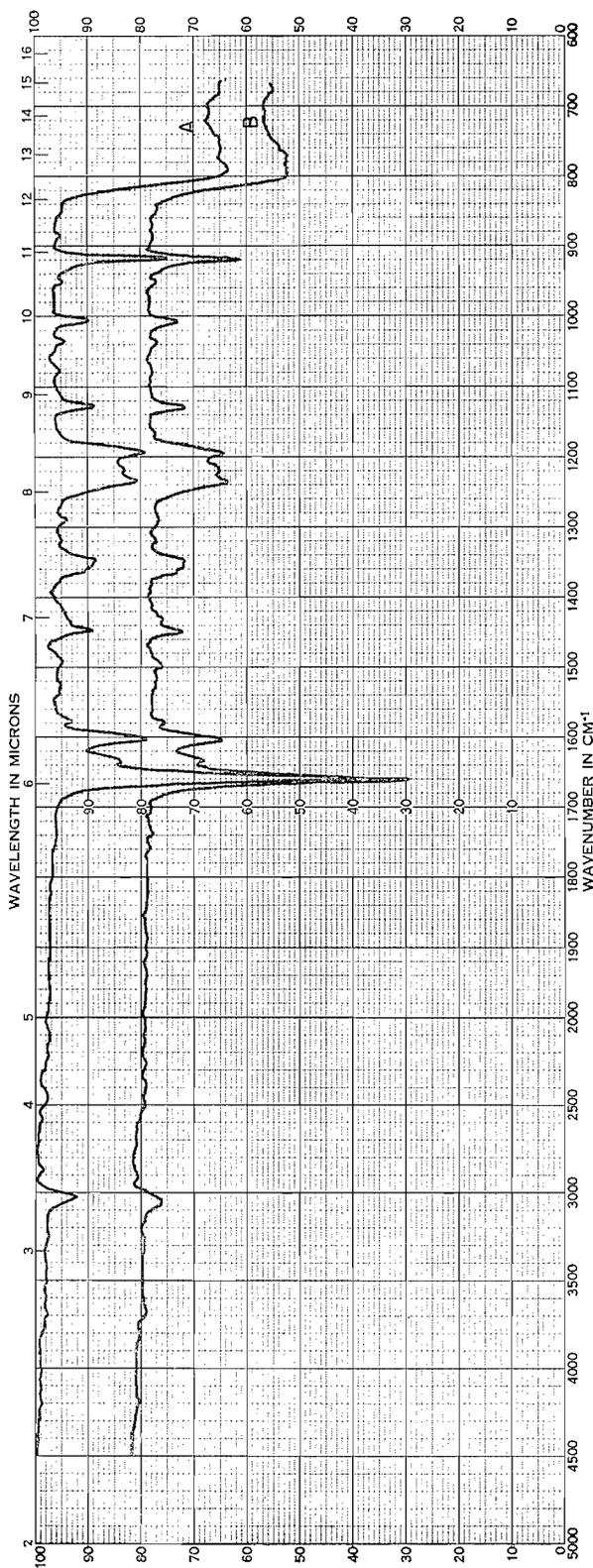


FIG. 1. Spectres infrarouges. (A) 2-Méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone obtenue par phénylation de la toluquinone par le chlorure de benzène-diazonium. (B) 2-Méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone obtenue par l'oxydation du 4-méthyl-2-amino- ou du 4-méthyl-3-amino-biphényle.

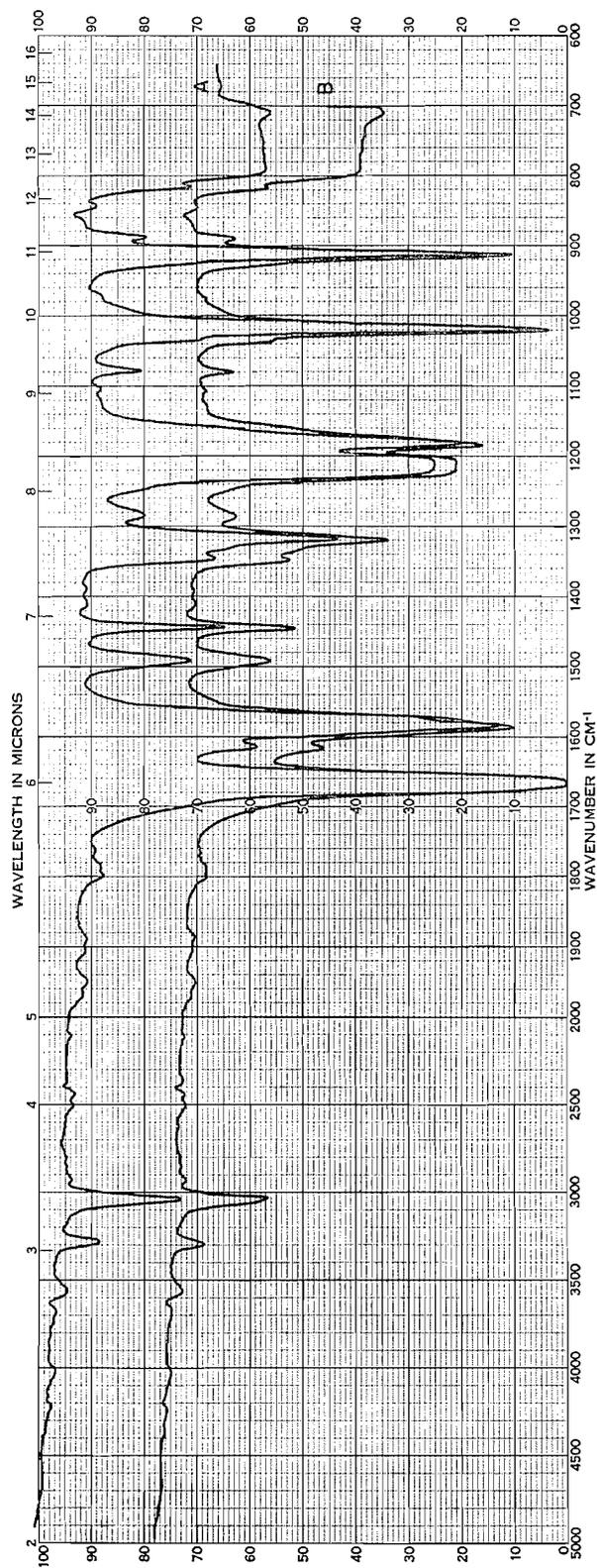


FIG. 2. Spectres infrarouges. (A) 2-Chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone obtenue par phénylation de la chloroquinone par le chlorure de benzène-diazonium.  
(B) 2-Chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone obtenue par l'oxydation du 4-chloro-2-aminobiphenyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE<sup>3</sup>*3,5-Dinitro-4-méthylaniline*

La réduction du 2,4,6-trinitrotoluène (410 g) est exécutée selon la description donnée par Lowe (15) jusqu'à l'essoration du produit brut. Celui-ci est alors agité vigoureusement avec 2000 ml d'acide chlorhydrique 10% à environ 75° et la solution est filtrée à chaud. On extrait le solide deux autres fois de la même façon et les filtrats réunis sont ensuite versés dans environ six fois leur quantité d'eau froide. L'amine brute se sépare alors sous la forme d'un solide jaune de p.f. 135-165°. Celui-ci est dissous à chaud dans de l'éthanol et la solution bouillie avec du noir animal, filtrée et diluée avec un cinquième de son volume d'eau. La 4-méthyl-3,5-dinitraniline (rendement, 76 g; 78.6% de la théorie) cristallise en aiguilles rouges de p.f. 169-171° (p.f. lit. 171-172° (14)).

*2,6-Dinitrotoluène*

À de la 4-méthyl-3,5-dinitraniline (59.1 g) triturée avec 450 ml d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute 130 ml d'eau et 120 g de glace et on diazote à 0° avec 21.6 g de nitrite de sodium solide ( $\frac{1}{2}$  heure). Dans la solution bien agitée mécaniquement et refroidie à 0° (bain réfrigérant) on laisse dégoutter une solution froide (400 ml) d'acide hypophosreux à 30%. Après l'addition de 150 ml de cette solution un fort dégagement d'azote commence à se produire. Une fois l'addition de l'acide hypophosreux terminée on continue d'agiter pendant 20 heures à la température ambiante. Le précipité rouge-brunâtre formé est alors essoré, séché, dissous dans du benzène et chromatographié sur 300 g d'alumine. Par élution avec le même solvant (500 ml), on recueille 41 g (75% de la théorie) de 2,6-dinitrotoluène de p.f. 66° (lit. 65-66° (14)).

*2-Méthyl-3-nitraniline (IX)*

Tout en faisant barboter un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans une solution de 2,6-dinitrotoluène (59.72 g) dans de l'éthanol (200 ml) bouillie à reflux, on introduit lentement une solution de sulfure d'ammonium (50 ml d'ammoniaque concentrée fraîchement saturée d'acide sulfhydrique). On continue de faire barboter l'acide sulfhydrique pendant  $1\frac{1}{2}$  heure, à la température d'ébullition, on filtre ensuite le soufre précipité, le lave deux fois à l'alcool et évapore le filtrat à siccité. Le résidu est extrait deux fois à chaud avec 300 ml d'acide chlorhydrique dilué (1:1). Les extraits réunis sont traités à l'ammoniaque concentrée jusqu'à l'apparition d'un précipité brun. On filtre la solution et la neutralise à l'ammoniaque (pH = 7). On obtient 42.7 g (86% de la théorie) de 2-méthyl-3-nitraniline de p.f. 86-88° (lit. 90-91° (14)).

*2-Méthyl-3-nitrobiphényle (XIV)*

On triture de la 2-méthyl-3-nitraniline (42.7 g) avec 150 ml d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute à cette pâte 80 g de glace et, tout en agitant vigoureusement et en maintenant le mélange à environ 3-4° (bain réfrigérant), on diazote avec 20.5 g de nitrite de sodium solide. À la solution diazoïque filtrée on ajoute 800 ml de benzène et une solution de 200 g d'acétate de sodium trihydraté dans 700 ml d'eau et on continue d'agiter pendant 2 heures à 5° et durant 20 heures à la température ambiante. Ensuite, on chauffe à 70° l'émulsion formée, décante la couche benzénique, extrait la phase aqueuse au benzène chaud et réunit les extraits benzéniques. Ceux-ci sont lavés successivement à la soude 2 N, à l'eau, à l'acide chlorhydrique 2 N et finalement à l'eau. On évapore le benzène et distille l'huile rouge résiduelle (12.3 g). On recueille ainsi, 4.0 g (12% de la théorie) d'une huile jaune de p.é. 116-118°/0.0001 mm. Le 2-méthyl-3-nitrobiphényle cristallise dans le méthanol en lamelles jaunes de p.f. 72.5-73°. Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: C, 73.22%; H, 5.20%; N, 6.57%. Trouvé: C, 73.26%; H, 5.33%; N, 6.57%.

<sup>3</sup>Les points de fusion (p.f.) ont été pris en tubes capillaires et ne sont, ainsi que les points d'ébullition (p.é.), pas corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par M. W. Manser, Zürich, Suisse.

*4-Méthyl-2-nitrobiphényle* (XIII)

À 38.04 g de 4-méthyl-2-nitraniline (16) triturée avec 80 ml d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute 45 g de glace et diazote à 0–5° avec une solution de 18 g de nitrite de sodium dans 50 ml d'eau. On filtre la solution diazoïque, ajoute 550 ml de benzène et 80 g d'acétate de sodium trihydraté dissous dans 200 ml d'eau et agite pendant 3 heures à 5–10° et 45 heures à la température ambiante. On brise l'émulsion formée en la filtrant dans un entonnoir en verre poreux. La phase benzénique est séparée et lavée successivement à la soude 2 *N*, à l'eau, à l'acide chlorhydrique 2 *N* et à l'eau. En évaporant le solvant et en distillant le résidu on obtient 23.47 g (43.5% de la théorie) d'une huile jaune de p.é. 126–128°/0.0003 mm. (Ritchie (17) donne le p.é. 207–209°/28 mm.)

*4-Méthyl-3-nitrobiphényle* (XII)

De la 4-méthyl-3-nitraniline (34.25 g) est diazotée et condensée avec le benzène comme il est décrit précédemment pour le 2-méthyl-3-nitrobiphényle. Par distillation du produit brut on obtient 10.3 g (21.5% de la théorie) d'une huile de p.é. 132–134°/0.0003 mm. Le 4-méthyl-3-nitrobiphényle forme dans l'éthanol des cristaux jaunâtres de p.f. 63.5–64.5°. Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: C, 73.22%; H, 5.20%; N, 6.57%. Trouvé: C, 73.17%; H, 5.30%; N, 6.66%. Cette substance a déjà été préparée par Wessely *et al.* (18) qui donnent le p.f. 61–62°, mais ni analyse, ni rendement.

*3-Méthyl-5-nitrobiphényle* (XI)

De la 4-méthyl-2,6-dinitraniline (19) est désaminée dans un mélange alcool – acide sulfurique (1:1) avec du nitrite de sodium solide. Le 3,5-dinitrotoluène est isolé et partiellement réduit selon la méthode utilisée précédemment pour la 2-méthyl-3-nitraniline. On diazote la 5-méthyl-3-nitraniline (23 g) ainsi obtenue et condense son sel de diazonium avec le benzène (500 ml) en présence de 100 g d'acétate de sodium cristallisé. Après 24 heures d'agitation la réaction est terminée. On isole le produit comme il est décrit précédemment dans le cas du 4-méthyl-2-nitrobiphényle et recueille 17 g (54% de la théorie) d'une huile jaune pâle de p.é. 140–143°/0.002 mm. Dans le méthanol le 3-méthyl-5-nitrobiphényle donne des cristaux jaunes pâles de p.f. 85.5–86°. Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: C, 73.22%; H, 5.20%; N, 6.57%. Trouvé: C, 73.22%; H, 5.19%; N, 6.62%.

*4-Chloro-2-nitrobiphényle* (XXVI)

De la 4-chloro-2-nitraniline (52 g) est diazotée selon Fierz-David (20, p. 236). On filtre la solution diazoïque et lui ajoute 750 ml de benzène. Dans ce mélange bien agité et refroidi à 5°, on introduit assez rapidement 100 g d'acétate de sodium trihydraté et agite 2 heures à cette température et 12 heures à la température ambiante. Le produit de la réaction est isolé comme précédemment et distillé. On recueille, à 135–137°/0.0002 mm, 32.78 g (44% de la théorie) de 4-chloro-2-nitrobiphényle, qui cristallise dans le méthanol sous forme de prismes de p.f. 52–53°. Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl: C, 61.68%; H, 3.45%; N, 6.00%. Trouvé: C, 61.71%; H, 3.65%; N, 6.19%.

*7-Nitroindazole* (XVI)

De la 2-méthyl-6-nitraniline (21) (56.8 g) est diazotée et condensée avec le benzène tel que décrit précédemment dans le cas du 4-méthyl-2-nitrobiphényle. Après 45 heures d'agitation à la température ambiante, on porte le mélange à 70–80° pour briser l'émulsion et dissoudre le précipité formé. La couche benzénique est décantée et la phase aqueuse extraite une autre fois au benzène chaud. Les extraits réunis sont lavés à la soude et à l'acide, et ensuite concentrés à 200 ml. De cette solution on obtient 14.7 g d'une substance qui, recristallisée dans le benzène et dans le méthanol (noir animal), donne 13 g de

cristaux jaunes pâles de p.f. 185–187°. L'analyse démontre qu'il ne s'agit pas du 2-méthyl-6-nitrobiphényle attendu, mais du 7-nitroindazole (p.f. lit. 186.5–187.5° (10)). Calculé pour:  $C_7H_5O_2N_3$ : C, 51.54%; H, 3.09%; N, 25.76%. Trouvé: C, 51.57%; H, 2.84%; N, 25.51%.

*4-Méthyl-2-aminobiphényle (XIX)*

Du 4-méthyl-2-nitrobiphényle (26.10 g), dissous dans 50 ml d'éthanol, est réduit catalytiquement en présence de 1 g de chlorure de palladium. La réduction terminée, on essore le catalyseur et évapore le solvant sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'éther et traité à l'acide chlorhydrique gazeux. Le p.f. du chlorhydrate ainsi obtenu (25.5 g) est 196–198°, et celui du picrate cristallisé dans l'éthanol est 159–161° (lit. 161° (17)).

Le dérivé acétylé, préparé à partir de 200 mg de la base et de 1 ml d'anhydride acétique et cristallisé dans le méthanol, fond à 145.5–146.5°. Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$ : C, 79.97%; H, 6.71%; N, 6.22%. Trouvé: C, 79.96%; H, 6.77%; N, 6.24%.

*4-Méthyl-3-aminobiphényle (XVIII)*

Du 4-méthyl-3-nitrobiphényle (10.30 g) est réduit et l'amine formée isolée comme il est décrit précédemment. On obtient 10.6 g (100% de la théorie) de chlorhydrate de 4-méthyl-3-aminobiphényle. En chauffant ce sel, la base se sublime en belles lamelles incolores de p.f. 59–60° (lit. 54–55° (18)).

*3-Méthyl-5-aminobiphényle (XVII)*

Du 3-méthyl-5-nitrobiphényle (16.8 g) est réduit en présence de palladium et la base formée est isolée à l'état de sulfate (14 g) dans de l'éther anhydre. Le sulfate fond à 196–200°, le chlorhydrate à 220–223° et la base, après cristallisation dans l'éther de pétrole, à 79–82° (lit. 80–82° (22)). Calculé pour  $C_{13}H_{13}N$ : C, 85.20%; H, 7.15%; N, 5.64%. Trouvé C, 85.14%; H, 7.17%; N, 7.69%.

*4-Chloro-2-aminobiphényle (XXVII)*

De la poudre de fer (passée au tamis de 40 mailles) (150 g) est activée (13) et ajoutée à une solution de 15 g de 4-chloro-2-nitrobiphényle dans 500 ml de benzène. Le mélange est agité mécaniquement et bouilli à reflux. Au cours de 7 heures on ajoute en petites portions 60 ml d'eau et continue de chauffer et d'agiter pendant 12 heures. La solution est ensuite filtrée et évaporée à siccité. L'huile résiduelle (11.73 g) (90% de la théorie) distille à 105–106°/0.0002 mm. Calculé pour  $C_{12}H_{10}NCl$ : C, 70.73%; H, 4.95%; N, 6.88%; Cl, 17.41%. Trouvé: C, 70.52%; H, 5.06%; N, 7.00%; Cl, 17.54%.

*2-Méthyl-3-phényl-1,4-benzoquinone (XXIII)*

Du 2-méthyl-3-nitrobiphényle (3.25 g) est dissous dans 50 ml d'éthanol et réduit catalytiquement à la pression atmosphérique en présence de 300 mg d'oxyde de platine. L'hydrogénation terminée, le catalyseur est éliminé par filtration et la solution de l'amine évaporée à sec. On reprend le résidu à l'éther et ajoute quelques millilitres d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'éthanol (1:1). Le sulfate ainsi obtenu est oxydé sans aucune purification. On l'agite pendant 40 heures à 0° avec 12 g de peroxyde de plomb dans 200 ml d'acide sulfurique à 50%. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec deux fois sa quantité d'eau et on le filtre. Le résidu et le filtrat sont épuisés à l'éther et les extraits réunis séchés sur du sulfate de sodium anhydre et évaporés. On recueille ainsi 600 mg de quinone qui, cristallisée plusieurs fois dans de l'acétone aqueux (1:1) et ensuite dans de l'éther de pétrole, fond à 79–81°. Calculé pour  $C_{13}H_{10}O_2$ : C, 78.77%; H, 5.09%; O, 16.14%. Trouvé: C, 78.57%; H, 5.05%; O, 16.42%.

*2-Méthyl-3-phénylhydroquinone* (XXIV)

Une solution aqueuse de la 2-méthyl-3-phényl-1,4-benzoquinone (XXIII) est exposée à la lumière solaire. En quelques jours la solution se décolore et l'hydroquinone correspondante cristallise en longues aiguilles incolores de p.f. 133–134°. Calculé pour  $C_{13}H_{12}O_2$ : C, 77.98%; H, 6.04%. Trouvé: C, 77.91%; H, 6.04%.

*2-Méthyl-5-phényl-1,4-benzoquinone* (XXII)

(A) Du 4-méthyl-2-aminobiphényle (5.83 g) est agité pendant 55 heures à 0–5° avec 32 g de peroxyde de plomb dans 150 ml d'acide sulfurique à 50%. On extrait la phase solide et liquide séparément au benzène, réunit les extraits et les lave une fois à l'eau. Une fois le solvant évaporé, on distille le résidu à la vapeur d'eau et épuise le distillat à l'éther. La solution étherée fournit 1.5 g de quinone qui, après plusieurs cristallisations dans du méthanol (noir animal), a le p.f. 111–112°. Calculé pour  $C_{13}H_{10}O_2$ : C, 78.77%; H, 5.09%. Trouvé: C, 78.78%; H, 5.03%. Le p.f. mixte de cette substance avec le produit de p.f. 109–111° obtenu par phénylation de la toluquinone (1) est 109–112°.

(B) Comme précédemment, on oxyde le 4-méthyl-3-aminobiphényle (5.61 g) pendant 24 heures avec 31 g de peroxyde de plomb dans 150 ml d'acide sulfurique à 50%. Le rendement de la quinone brute est 5.27 g (86% de la théorie). La substance, cristallisée quelques fois dans un mélange acétone-eau (1:1) (noir animal) et ensuite dans du méthanol, fond à 108–111°. Les p.f. mixtes de cette substance avec le produit obtenu par phénylation de la toluquinone (1) et par la méthode (A), ne sont pas abaissés. Les spectres infrarouges (solution à 10% dans le chloroforme) sont également identiques.

*2-Méthyl-6-phényl-1,4-benzoquinone* (XXI)

Du sulfate de 3-méthyl-5-aminobiphényle (8 g) est oxydé par 32 g de peroxyde de plomb dans 300 ml d'acide sulfurique à 50% et le produit de la réaction est isolé comme il est décrit précédemment. Le produit pur (0.5 g) cristallise dans le méthanol en aiguilles jaune-orange de p.f. 57–58°. Calculé pour  $C_{13}H_{10}O_2$ : C, 78.77%; H, 5.09%. Trouvé: C, 78.75%; H, 5.05%.

*2-Chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone* (XXVIII)

L'oxydation du sulfate de 4-chloro-2-aminobiphényle (10 g) par 40 g de peroxyde de plomb dans 300 ml d'acide sulfurique à 50% selon le procédé habituel donne 7.1 g de quinone brute. Un échantillon de ce produit, distillé à la vapeur d'eau et cristallisé dans un mélange acétone-méthanol, donne la 2-chloro-5-phényl-1,4-benzoquinone pure de p.f. 130–131.5°. Calculé pour  $C_{12}H_7O_2Cl$ : C, 65.92%; H, 3.23%; Cl, 16.22%. Trouvé: C, 65.66%; H, 3.19%; Cl, 16.18%. Le p.f. mixte de cette substance et du produit principal isolé de la réaction entre la chloro-1,4-benzoquinone et le chlorure de benzène-diazonium (6) n'est pas abaissé, et les spectres infrarouges des deux (solution à 10% dans le chloroforme) sont de plus identiques.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada pour une bourse d'études postdoctorales qu'il a accordée à l'un de nous (K. H.).

## BIBLIOGRAPHIE

1. BRASSARD, P. et L'ÉCUYER, P. *Can. J. Chem.* **37**, 1505 (1959).
2. GÜNTHER, F. Brevet allemand, 508,395 (1924); *Fr. d. I.* **17**, 557 (1930).
3. KVALNES, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2478 (1934).
4. SCHIMMELSMIDT, K. *Ann.* **566**, 184 (1950).
5. BRASSARD, P. et L'ÉCUYER, P. *Can. J. Chem.* **36**, 709 (1958).

6. BRASSARD, P. et L'ÉCUYER, P. *Can. J. Chem.* **36**, 814 (1958).
7. ELLIS, J., HAWORTH, J. W. et HEY, D. H. *J. Chem. Soc.* 1284 (1940).
8. GOMBERG, M. et BACHMANN, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2339 (1924); GOMBERG, M. et PERNERT, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1372 (1926).
9. NOELTING, E. *Ber.* **37**, 2558, 2575 (1904).
10. AUWERS, K. et SCHWEGLER, K. *Ber.* **52**, 1225 (1920).
11. WILLSTÄTTER, R. et DOROGI, S. *Ber.* **42**, 2147 (1909).
12. FIESER, L. F. et ARDAO, M. I. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 774 (1956).
13. HAZLET, S. E. et DORNFELD, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1781 (1944).
14. FOSTER, R. J., ROSICKY, F. G. et NIEMANN, C. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3959 (1950).
15. LOWE, E. W. Brevet U.S. 2,699,584; *Chem. Abstr.* **49**, 3246 (1955).
16. NOYES, W. A. *Am. Chem. J.* **10**, 472 (1888).
17. RITCHIE, E. J. *Proc. Roy. Soc. New South Wales*, **78**, 168 (1945); *Chem. Abstr.* **40**, 8805 (1945).
18. WESSELY, F., HOLZER, C. et VILCOCK, H. *Monatsh. Chem.* **83**, 1253 (1952).
19. BEILSTEIN, F. et KUHLBERG, A. *Ann.* **158**, 335 (1871).
20. FIERZ-DAVID, H. E. et BLANGEY, L. *Grundlagende Operationen der Farbenchemie*, Springer-Verlag, Wien, 1946.
21. *ORG. SYNTHESSES*, **35**, 3 (1955).
22. BERINGER, F. M. et UGELOW, J. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2635 (1953).