

Preliminary communication

REDUCTION DE DERIVES NITRES AROMATIQUES EN PRESENCE DE METAUX FIXES SUR SUPPORTS POLYMERES

B. LOUBINOUX, J.J. CHANOT et P. CAUBERE

*Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 476,
Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex (France)*

(Reçu le 16 janvier 1975)

Summary

A comparative study of nickel catalysts either free or deposited on support polymers has made possible the reduction of certain aromatic nitro derivatives by sodium borohydride. The presence of the polymer enhances the selectivity of the reaction. This reaction allows in particular the preparation of aromatic azoxy compounds in good yield.

Une publication [1] concernant la réduction du nitrobenzène en aniline par NaBH_4 en présence de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, nous incite à rapporter les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Le but de notre travail était de comparer les réductions de dérivés nitrés aromatiques en présence de complexes solubles et insolubles du nickel. Il est bien connu que les métaux de transition complexés par des ligands polymères constituent souvent des catalyseurs plus sélectifs que leurs équivalents solubles [2]. Les résultats rapportés ci-dessous, montrent que pour les réductions que nous avons étudiées, on observe un accroissement de sélectivité dont l'importance est fonction du support utilisé.

Résultats

Les polymères utilisés sont les polystyrènes de masse moyenne 50 000 et 115 000 que nous symboliserons respectivement par R_{50} et R_{115} , ainsi que le polystyrène copolymérisé avec du divinyl benzène* que nous symboliserons par R_M . Sur chacun de ces polymères, ont été fixés les groupements PPh_2 et CH_2PPh_2 par les méthodes classiques [3].

Le traitement de ces polymères phosphorés par $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anhydre au sein du butanol sous argon, conduit aux polymères métallés désirés. Ces derniers sont

* Résine BIO-BEADS SX₂ (200-400 Mesh)

TABLEAU 1

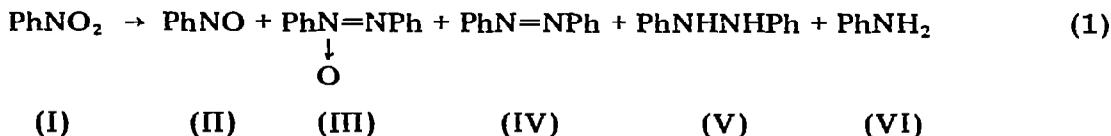
REDUCTION DE PhNO_2 (20 mmol) PAR NaBH_4 (100 mmol) DANS EtOH (50 cm^3) EN 6 h A $55-60^\circ \text{C}$ SOUS ARGON

Essai	Complexe (g)	Métal (mol)	III (%) ^a	IV (%) ^a	VI (%) ^a
1	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ 0.5	7×10^{-4}	10	40	40
2	" R_{50}PNi " 1.5	5×10^{-4}	45	10	
3	" R_{115}PNi " 1.5	5×10^{-4}	55	5	
4	" R_MPNi " 1.5	5×10^{-4}	35	5	
5	$[(\text{PhCH}_2)\text{Ph}_2\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ 0.5	7×10^{-4}	50	20	
6	" $\text{R}_{50}\text{CH}_2\text{PNi}$ " 1.5	5×10^{-4}	55	5	
7	" $\text{R}_{115}\text{CH}_2\text{PNi}$ " 1.5	5×10^{-4}	60	5	
8	" $\text{R}_M\text{CH}_2\text{PNi}$ " 1.5	5×10^{-4}	85	10	

^a Pourcentage de produit isolé par CPL.

symbolisés par " R_XPNi " et " $\text{R}_X\text{CH}_2\text{PNi}$ ". Les complexes solubles $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ et $[(\text{PhCH}_2)\text{Ph}_2\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ ont été préparés de façon analogue à partir des phosphines correspondantes.

La réduction de PhNO_2 peut, dans le cas le plus complexe, conduire à un mélange de cinq produits (éqn. 1).



Le réducteur choisi étant NaBH_4 , nous avons étudié l'action de ce composé seul sur le nitrobenzène, dans les conditions utilisées par la suite. L'unique produit isolé est l'azoxybenzène avec des rendements variant entre 0 et 20%; ces réactions sont très peu reproductibles.

Les résultats obtenus en présence de complexes du nickel sont rapportés dans le Tableau 1.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ conduit au rendement global le plus élevé, mais son action est peu sélective. La formation importante d'aniline est en accord avec les travaux de Hanaya, Waomi et Kudo [1] effectués indépendamment des nôtres.

Avec les complexes insolubles correspondants (essais no. 2, 3, 4) les rendements globaux sont plus faibles (une partie du nitrobenzène restant inaltérée) surtout dans le cas du polymère réticulé (no. 4). Par contre, la sélectivité en faveur de la formation d'azoxybenzène, est bien supérieure.

Le remplacement d'un noyau C_6H_5 par un groupement benzyle sur le complexe soluble (essai no. 5) augmente la sélectivité tout en conduisant à un abaissement du rendement global. Les complexes insolubles correspondants (no. 6, 7 et 8) sont, ici encore, plus sélectifs. Curieusement, c'est le support réticulé (no. 8) qui conduit au meilleur rendement global.

La substitution du dérivé nitré modifie la sélectivité de la réaction.

Ainsi, " $\text{R}_M\text{CH}_2\text{PNi}$ " qui donne le meilleur résultat lors de la réduction du

para-méthoxynitrobenzène, conduit, après un contact de 8 h à 25°C, puis de 4 h à 35-40°C, au mélange d'azoxy (40% de rendement), d'azo (24%) et d'amine (18%) correspondant.

Par contre, la présence d'un chlore en *para* du groupement nitro permet, après 9 h de contact à 25°C en présence de "R₁₁₅CH₂PNi" ou "R_MCH₂PNi", d'isoler un mélange d'azoxy (60%) et d'amine (40%).

Enfin, l'azoxybenzène lui-même peut être réduit avec un rendement de 90%, en *N,N'*-diphénylhydrazine, par action de NaBH₄ à 60°C pendant 6 h en présence de "R₁₁₅PNi" au sein du méthanol. Nous n'observons pas la formation de produits provenant de la rupture de la liaison N—N.

En conclusion, il ressort de ce travail que le nickel ligandé par des polymères phosphorés réticulés ou non permet de réaliser plus sélectivement la réduction des dérivés nitrés aromatiques que les complexes solubles correspondants; en particulier, ils ne conduisent jamais à la formation d'amines. De plus, les polymères métallés sont aisément éliminés des produits de réaction et ne donnent pas lieu à la formation de dérivés phosphorés secondaires comme les complexes solubles.

Remerciement

Nous remercions la Société Nationale des Poudres et Explosifs pour son support financier.

Bibliographie

- 1 K. Hanaya, W. Waomi et H. Kudo, *Chem. Ind.*, (1973) 794.
- 2 H.H. Richmond (Allied Chemical Corporation), brevet U.S. 3,081,291, 7 mai 1959; R.H. Grubbs et L.C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3062.
- 3 W. Heitz et R. Michels, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 296; B. Green et L.A. Garson, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 401; C. Tamborski, F.E. Ford, W.L. Lehn, G.J. Moore et E.J. Sotoski, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 619.