

## PRÉPARATION DU CYCLOHEXADIÈNE-1,4 À PARTIR DU BENZÈNE PAR VOIE ORGANOSILICIQUE

JACQUES DUNOGUÈS, RAYMOND CALAS et NICOLE ARDOIN\*

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 Talence (France)*

(Reçu le 25 mars 1972)

### SUMMARY

3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene, obtained from direct disilylation of benzene in an inert atmosphere, is hydrolysed at 0–5° in a strongly basic medium to 1,4-cyclohexadiene.

This is therefore a specific method of preparing 1,4-cyclohexadiene from benzene in two simple stages (silylation and hydrolysis).

### RÉSUMÉ

Le bis(triméthylsilyl)-3,6 cyclohexadiène-1,4 obtenu par disilylation directe, en atmosphère inerte, du benzène, conduit au cyclohexadiène-1,4 par hydrolyse à 0–5° C, en milieu fortement basique: en deux étapes simples (silylation, puis hydrolyse), on peut donc préparer, dans de bonnes conditions à partir du benzène, le cyclohexadiène-1,4 exempt de tout autre hydrocarbure.

---

### I. INTRODUCTION ET RÉSULTATS

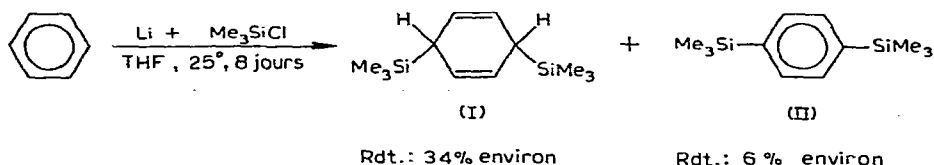
La silylation d'hydrocarbures aromatiques par les chlorosilanes en présence de métaux alcalins a fait l'objet de divers travaux qui, sans préjuger des mécanismes réactionnels, ont abouti à l'obtention: (1) de composés de substitution à liaisons Si-C<sub>Ar</sub> directement préparés à partir de H-C<sub>Ar</sub> et de Si-Cl<sup>1,2</sup>; (2) de composés d'addition de groupes triméthylsilyles aux noyaux aromatiques<sup>1,3-5</sup>.

Pour notre part, lors de la silylation d'hydrocarbures et de composés fonctionnels aromatiques par les chlorosilanes en présence de magnésium, nous avons également observé deux types de réactions sur le noyau aromatique: soit création de deux liaisons Si-C<sub>Ar</sub> (toujours à partir de H-C<sub>Ar</sub> et de Si-Cl<sup>6</sup>), soit une polysilylation plus poussée par addition (pouvant aller jusqu'à la fixation de 8 groupes SiMe<sub>3</sub> sur le biphenyle par exemple<sup>7</sup>). La substitution d'hydrogène aromatique peut s'effectuer par addition suivie d'aromatization, ce qui été vérifié dans certains cas.

Le cas particulier de la silylation du benzène avait été étudié par D. R. Weyenberg et L. H. Toporcer<sup>1</sup> qui avaient effectué la réaction suivante:

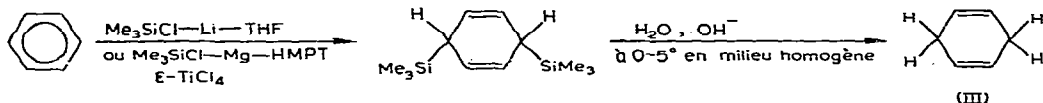
---

\* Avec la collaboration technique de Paulette Lapouyade.



En utilisant Na ou un alliage Na-K au lieu de Li, les résultats obtenus par ces auteurs sont du même ordre.

En ce qui nous concerne, pour cette réaction, nous avons étendu au benzène notre méthode de silylation par  $\text{Me}_3\text{SiCl-Mg-HMPT}$ . Toutefois la méthode par Li-THF paraissant meilleure, nous l'avons reprise afin d'obtenir (I) qui pour nous était un composé intermédiaire, avec un rendement plus élevé. De (I) on peut passer à (III): en effet (I) possède deux liaisons Si-C en position allylique; s'il ne nous a pas été possible d'effectuer la scission de ces liaisons au reflux de l'acide acétique comme nous l'avions observé pour d'autres composés<sup>8</sup> (dans ces conditions (I) s'aromatise et donne (II)), nous avons pu la réaliser à froid en milieu homogène fortement basique et obtenir le cyclohexadiène-1,4 dans de bonnes conditions selon:



Si, avec Li-THF, l'on modifie les conditions opératoires de Weyenberg et Toporcer—et en particulier si l'on opère en atmosphère inerte lors de la silylation—les rendements obtenus pour (III) par rapport au benzène engagé oscillent entre 50 et 55%, mais il est permis de penser qu'après une mise au point le cyclohexadiène pourra être obtenu à partir du benzène avec un rendement encore plus élevé. La méthode Mg-HMPT donne des rendements inférieurs.

Certes plusieurs voies d'accès au cyclohexadiène-1,4 à partir du benzène avaient été proposées<sup>9</sup>. Toutefois celle que nous présentons permet de préparer, avec des rendements compétitifs le cyclohexadiène-1,4 ( $\text{Éb}_{760} = 86-87^\circ$ ) qui, s'il est souillé d'hexaméthylsiloxane ( $\text{Éb}_{760} = 100^\circ$ ) est plus facile à purifier que celui obtenu par les autres modes de synthèse puisqu'il est exempt de benzène, de cyclohexène et de cyclohexadiène-1,3. D'ailleurs, l'usage d'un chlorosilane plus lourd devrait faciliter la séparation d'avec le siloxane.

Enfin il faut noter qu'au cours de cette étude nous avons aussi mis au point la

préparation de  $\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$  à partir du benzène: compte-tenu de la grande

réactivité des liaisons  $\text{Si-C}_{\text{Ar}}$  on peut donc par cette voie accéder rapidement, à partir du benzène, à des dérivés *para*-disubstitués.

## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### (a) Synthèse de (I)

#### Avec Li-THF

Le milieu réactionnel constitué de 3 at.-g de Li finement granulé, 4 moles de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  et 250 ml de THF pour 1 mole de benzène est agité 12 jours, à température

ambiante en atmosphère inerte. Au bout de ce temps on filtre puis on élimine les produits légers par distillation à froid sous pression réduite. (I) cristallise alors (Rdt. 60% environ) souillé de faibles quantités de (II) (environ 5%) et est utilisé tel quel pour la synthèse de (III). Pour isoler (I) la recristallisation est effectuée dans un minimum de méthanol froid et (I) peut alors être isolé à peu près pur (F: 50–51°). (I), stable à 0° est conservé dans un réfrigérateur.

*Avec Mg-HMPT*

Le milieu réactionnel (1.5 at.-g de Mg en poudre, 3.5 moles de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 2 gouttes de  $\text{TiCl}_4$  et 200 ml de HMPT pour 1 mole de benzène) est chauffé au reflux durant 8 jours en atmosphère inerte. Après réaction, le milieu est hydrolysé par de l'eau glacée en milieu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , extrait à l'éther; la phase étherée est lavée à l'eau glacée jusqu'à neutralité puis séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (I) est ensuite isolé comme précédemment, souillé de 10 à 20% de (II) (Rdt. 25%).

*(b) Synthèse de (II)*

On opère comme pour (I) mais avec un barbotage d'air; (II) est alors isolé par distillation et recristallisé dans le méthanol ou l'éthanol bouillant (F: 98°), Rdt. :65% (Li-THF) et 40% (Mg-HMPT).

*(c) Aromatisation de (I) en (II)*

A 70–80° avec violente agitation ou barbotage d'air; (I), mis en solution ( $\text{CCl}_4$  par exemple), s'aromatise et donne quantitativement (II). A température ambiante, (I) s'aromatise lentement.

*(d) Préparation du cyclohexadiène-1,4 (III)*

20 g de (I) sont abandonnés 24 heures à température ambiante dans 50 ml d'éther monoéthylique du diéthylène glycol (carbitol) puis ajoutés avec agitation à 8 g de KOH en pastilles dissous dans le minimum d'eau. L'addition est effectuée en maintenant la température à 0–5° à l'aide d'un bain de glace. Cette température est maintenue durant 3–4 h après la fin de l'addition puis on agite encore 20 h en laissant revenir lentement à température ambiante. Le mélange (III) + hexaméthylidisiloxane est séparé sous pression réduite du milieu réactionnel, sans chauffer. (III), formé avec un rendement supérieur à 90% peut être isolé par chromatographie préparative (Appareil Carlo-Erba, modèle P, colonnes Carbowax 20 M à 25% sur chromosorb P) ou distillation fractionnée et identifié par RMN et spectrométrie de masse.

### III. CONCLUSION

Ce travail montre que la voie organosilicique est une excellente voie de réduction partielle du benzène. Généralisée en série aromatique, elle devrait permettre l'accès rapide à divers composés diéniques non conjugués dont certains sont difficiles à préparer par d'autres méthodes.

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. R. Weyenberg et L. H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 2 D. R. Weyenberg et L. H. Toporcer, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 943.

*J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)

- 3 A. D. Petrov et T. I. Chernysheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 84 (1952) 515; *ibid.*, 89 (1953) 73.
- 4 D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer et A. E. Bey, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096.
- 5 L. Birkofer, H. Dickopp et S. Majlis, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3094.  
L. Birkofer et N. Ramadan, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 138.
- 6 R. Calas, C. Biran, J. Dunoguès et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269 (1969) 412; C. Biran, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557; R. Calas, J. Dunoguès, J.-P. Pillot, C. Biran et N. Duffaut, *ibid.*, 25 (1970) 43; J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoin et C. Biran, *ibid.*, 32 (1971) C31; P. Bourgeois et N. Duffaut, *ibid.*, 35 (1972) 63.
- 7 J. Dunoguès, R. Calas, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C50; R. Calas et J. Dunoguès, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 272 (1971) 554; C. Biran, J. Dédier, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 263.
- 8 R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C21.
- 9 J. P. Wibaut et F. A. Haak, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 67 (1948) 85. W. Hüchel et U. Wörffel, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 338. R. Ya. Levina, V. N. Kostin, P. A. Gembitskiï et E. G. Treshchova, *Zh. Obshch. Khim.*, 30 (1960) 829; H. D. Stidham, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 23; Shell International Research Maatschappij N.V. *Brevet hollandais*, 6, 513, 444. 20/4/1966 (Appl. 19/10/1964); H. Takuji et A. Kiro, *Brevet japonais*, 6, 814, 693. 21/6/1968 (Appl. 12/8/1965); M. Akira et O. Tetsuo, *Brevet français*, 1, 568, 128. 23/5/1969 (Japon) (Appl. 14/2/1967); E. C. French et C. M. Starks, *Brevet U.S.* 3, 493, 477. 3/2/1970 (Appl. 12/12/1967). R. A. Benkeser, E. M. Kaiser et R. F. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5272; H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender et D. M. Mohilner, *ibid.*, 91 (1969) 4191 etc. Ces travaux font suite à ceux de A. J. Birch, *Nature*, 158 (1946) 60.

*J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)