

UNE METHODE TRES SIMPLE ET REPRODUCTIBLE DE DOSAGE DES SOLUTIONS ETHEREES DE LiAlH_4

J. VILLIERAS, M. RAMBAUD et B. KIRSCHLEGER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, 2, rue de la Houssinière, F 44072 Nantes Cedex (France)

(Reçu le 15 novembre 1982)

Summary

A new, simple method is described for the accurate titration (reproducibility $\pm 2\%$) of a solution of LiAlH_4 in diethyl ether. It is based on the reaction of benzyl alcohol with the deep-violet complex formed between LiAlH_4 and 1,10-phenanthroline in THF in the presence of magnesium salts.

Résumé

On décrit une nouvelle méthode très simple et reproductible ($\pm 2\%$) de dosage des solutions de LiAlH_4 dans l'éther. Elle consiste en l'alcoolyse par une solution normale d'alcool benzylique dans le toluène du complexe LiAlH_4 -orthophénanthroline dont la coloration est très intense en présence de sels de magnésium dans le THF.

L'hydrure de lithium et d'aluminium AlLiH_4 est un réactif très important de la synthèse organique [1]. Il est bien connu qu'il est très soluble dans l'éther diéthylique [1a] et qu'une solution 0.5 molaire peut être obtenue par simple agitation de ce réactif en poudre dans le solvant pendant 3 h. La solution obtenue est stable sous azote et à température ambiante pendant des mois.

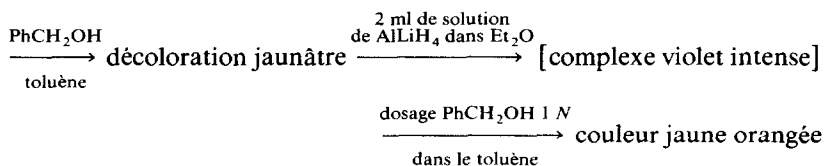
Au cours de travaux sur la réduction sélective de composés polyhalogénés nous avons été amenés à utiliser des quantités très faibles de ces solutions préalablement titrées. Le dosage de AlLiH_4 par mesure de la quantité d'hydrogène formé par hydrolyse a été décrit [1b,1c]; cette méthode n'est cependant pas très aisément reproductible. Nous proposons ici une nouvelle méthode simple et reproductible dérivée de celle de Watson et Eastham pour le dosage des organolithiens et des réactifs de Grignard [2]. Cette dernière consiste en l'alcoolyse (par le butanol secondaire) de l'organométallique qui fournit un complexe de transfert de charge coloré en rouge avec l'orthophénanthroline (I) ou la bisquinoléine-2,2' (II).

Pour ce dosage nous avons remplacé l'alcool butylique secondaire par l'alcool benzylique en solution normale dans le toluène. Il est maintenant bien établi que AlLiH_4 peut fournir des réactions avec transfert monoélectronique [3,4]. Ainsi Ashby et coll. ont récemment mis en évidence un transfert monoélectronique lors de la réduction d'hétérocycles aromatiques aminés par AlLiH_4 [4] et observé la formation de complexes de transfert de charge d'une couleur rouge intense entre la bipyridine-2,2' et $\text{AlLiH}_2(\text{O-t-Bu})_2$ dans le THF. Par ailleurs ils montrèrent la nécessité de la présence d'un excès de l'hétérocycle accepteur (2 à 4 équivalents) pour l'élaboration d'un tel complexe.

Pour le dosage des solutions d'organométallique ou de AlLiH_4 l'emploi de tels excès d'accepteur est exclu. Nous n'avons d'ailleurs pu constater qu'une très faible coloration rose impropre au dosage de AlLiH_4 dans le THF en présence d'une petite quantité de I ou II (10^{-3} équivalent) normalement utilisée pour le dosage des lithiens et magnésiens. Nous avons cependant découvert que la présence de sels de magnésium favorise l'apparition d'un complexe de couleur violette très intense qui permet de détecter la présence de traces de AlLiH_4 . Ce complexe peut donc être utilisé pour le dosage des solutions étherées de AlLiH_4 .

Il suffit alors de préparer le dosage en additionnant au préalable quelques gouttes d'organomagnésien ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ par exemple) qu'on neutralise par la solution normale d'alcool benzylique en présence d'orthophénanthroline (I) dans le THF jusqu'à disparition de la couleur rouge. L'addition ultérieure de la solution d' AlLiH_4 se traduit par l'apparition d'une couleur violette très intense. Le dosage est très reproductible et sa précision est meilleure que 2%.

I, 30 ml THF + ϵ PhMgBr \rightarrow [complexe violet rose]
(5 mg)



Nous avons testé la validité de cette méthode de dosage: (a) en effectuant la réduction d'un excès de β -naphaldéhyde. Le rendement en β -hydroxyméthyl naphthalène est de 98.1% et le taux de récupération de l'excès de produit de départ de 98.2%; (b) en effectuant la réduction d'une très petite quantité de β -naphaldéhyde (3.72×10^{-4} mol). Celle-ci a été réalisée quantitativement par l'addition de 275 μl d'une solution 0.343 molaire de AlLiH_4 (excès de 2%).

Ces deux exemples montrent que cette méthode permet une détermination exacte et pratique de la normalité des solutions de AlLiH_4 . Nous étudions actuellement le mécanisme de l'activation de la formation de ces complexes colorés avec l'orthophénanthroline. Un nouvel hydrure mixte $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ peut éventuellement être proposé; MgH_2 ne semble pas être une meilleure source de radicaux que AlLiH_4 en présence de I [4].

Partie expérimentale

Dosage d'une solution d' AlLiH_4 dans l'éther

Le dosage est effectué avec agitation magnétique sous atmosphère d'azote dans une fiole conique surmontée d'une burette contenant la solution normale d'alcool

benzylique dans le toluène. A 5 mg d'orthophénanthroline dans 30 ml de THF on additionne goutte à goutte une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther jusqu'à ce qu'apparaisse la coloration rouge sang. Celle-ci est juste décolorée ensuite par addition de la solution d'alcool benzylique. On ajoute alors 2 ml de la solution d'aluminohydruure de lithium dans l'éther diéthylique au moyen d'une pipette jaugée. Le mélange se colore en violet très intense et on neutralise goutte à goutte par la solution normale d'alcool benzylique dans le toluène. A la fin du dosage la couleur devient orangée mais est susceptible de se recolorer lentement en violet si des traces de AlLiH_4 (ou de ses dérivés alcoxylés) sont encore présentes dans le milieu réactionnel. L'emploi initial de bromure de phénylmagnésium (par rapport à tout autre réactif de Grignard) rend cette dernière phase plus rapide. Si n ml de solution normale d'alcool benzylique sont nécessaires pour doser 2 ml de la solution d' AlLiH_4 , le titre de cette dernière est:

$$T = \frac{n}{2 \times 4} M$$

Réduction d'un excès de β -naphtaldéhyde

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un agitateur mécanique central, d'une sonde thermométrique, d'une ampoule isobare et d'une arrivée d'azote sec on place 499 mg de β -naphtaldéhyde (3.195×10^{-3} mol) dans 10 ml d'éther diéthylique anhydre refroidi à -80°C . On ajoute rapidement 1.6 ml d'une solution 0.366 molaire de AlLiH_4 . L'agitation est poursuivie pendant 5 minutes à -80°C . Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé par 20 ml d'acide sulfurique 2 N. Les composés organiques sont extraits trois fois par 50 ml d'éther diéthylique. Après séchage (MgSO_4) et évaporation des solvants, le résidu huileux est séparé par chromatographie sur colonne (25 g de silicagel Merck 60M, éluant acétate d'éthyle à 5% dans le toluène). On obtient 131 mg de β -naphtaldéhyde (excès) et 359 mg d' α -hydroxyméthyl naphtalène); rendement 98.1%. Le taux de récupération est de 98.2%.

Réduction de 3.71×10^{-4} mole de β -naphtaldéhyde

A une solution de 58 mg de β -naphtaldéhyde (3.71×10^{-4} mol) dans 2 ml d'éther diéthylique on ajoute 0.275 ml d'une solution 0.343 molaire de AlLiH_4 (excès de 2%) à l'aide d'une seringue à travers un septum en caoutchouc. Après traitement (voir ci-dessus) on obtient 59 mg de hydroxyméthylnaphtalène dont la pureté a été vérifiée par RMN du proton et chromatographie. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Bibliographie

- 1 (a) A.E. Finholt, A.C. Bond Jr. et H.I. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1199; (b) R.F. Nystrom et W.G. Brown, *ibid.*, 69 (1947) 1197; (c) C. Krynsky, G. Johnson et H.W. Carhart, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 311; (d) W.G. Brown, *Organic Reactions*, 6 (1951) 467. John Wiley, New-York; H.O. House, *Modern Synthetic reactions*, 2me edit., W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1972; M. Fieser et L.F. Fieser, *Reagents for organic Synthesis 1-9* Wiley Interscience, New York.
- 2 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 165.
- 3 E.C. Ashby, R.N. De Priest et A.B. Goel, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1879.
- 4 E.C. Ashby et A.B. Goel, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 4783.