

REDUCTION DU BIPHENYLE PAR LES METAUX ALCALINS DANS LE HMPT

Wojciech Kotlarek

Académie d'Agriculture, Institut de Chimie Générale,

Wrocław, ul. Norwida 25, Pologne

(Received in France 20 June 1974; received in UK for publication 24 September 1974)

A la suite de nos récents essais d'utilisation des métaux alcalins en solution dans le HMPT ^{1,2/} lors de la réduction de divers systèmes aromatiques, nous avons réalisé la réduction du biphenyle /I/.

C'est Larchevêque qui pour la première fois a réduit les hydrocarbures aromatiques. Dans une mise au point ^{3/} il a indiqué que les hydrocarbures, qu'ils soient mono- ou polynucléaires, sont très difficiles à réduire dans le HMPT et que les solutions de métaux alcalins dans le HMPT sont moins réductrices que les solutions de ces mêmes métaux dans l'ammoniac liquide et dans les amines légères.

Cependant, Labandibar ^{4,5,6/} a réduit avec succès l'anthracène, le benzanthracène et le tetracène en obtenant dans le cas de l'anthracène les dérivés hexahydrogénés. Whitesides ^{7/} a réussi à réduire la double liaison isolée /par exemple dans l'hexène ou dans le cyclohexène/ et même des oléfines tétraalcoylées par le sodium dans le HMPT en présence du tert-butanol comme agent protonant.

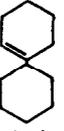
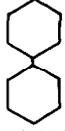
Nos essais ont montré que la réduction du biphenyle par les métaux alcalins dans le HMPT marche en général de même que la réduction de Birch: il se forme un mélange de composés dihydrogénés et le produit principal formé est celui obtenu par Harvey ^{8/} et Grisdale ^{9/}: le /cyclohexadiène-2,5-yl/-1 benzène/II/. Dans certains cas nous avons obtenu des quantités assez considérables de cyclohexyl-1 hexène /V/ avec des traces de bicyclohexyl /VI/. Ce sont les mêmes produits que ceux obtenus par Benkeser au cours de la réduction du biphenyle par le lithium en solution dans les amines légères ^{10/}.

Dans tous les cas nous avons récupéré une certaine proportion de biphenyle

non réduit.

Les résultats obtenus avec le lithium et consignés dans le Tableau I montrent que la température a une très grande influence sur la réduction du biphenyle.

Tableau I

Température °C	Rdt. p. 100 de produits obtenus					p. 100 de biphenyle récupéré / I /
	 /II/	 /III/	 /IV/	 /V/	 /VI/	
- 40°	32,0	3,0	2,0	8,5	-	51,0
- 5°	31,0	9,5	3,0	9,0	-	45,0
+ 5°	36,0	trace	trace	30,0	2,5	30,0
+ 20°	61,0	trace	trace	28,0	-	6,0
+ 50°	63,5	-	2,5	13,0	-	21,0

La température ambiante /20°C/ assure le meilleur rendement total de la réduction. Par contre l'abaissement vers -40°C diminue le rendement global et en particulier le rendement en produits V et VI. A + 50°C le rendement de /cyclohexadiène-2,5-yl/-1 benzène /II/ devient plus important.

Le cours de la réduction dépend fortement de la nature du métal utilisé. Les résultats obtenus à 5°C sont consignés dans le Tableau II.

C'est le lithium qui donne la plus grande quantité de produits de la réduction des deux noyaux benzéniques. Dans le cas du sodium, étant donné sa faible solubilité dans le HMPT, le pourcentage de biphenyle réduit ne dépasse jamais 30 p. 100 et le seul produit obtenu est le /cyclohexadiène-2,5-yl/-1 benzène /II/.

Tableau II

Métal	Rdt. p. 100 de produits obtenus					p. 100 de biphényle récupéré / I /
	 /II/	 /III/	 /IV/	 /V/	 /VI/	
Li	36,0	trace	trace	30,0	2,5	30,0
Na	26,0	-	-	-	-	74,0
K	51,0	-	8,0	7,0	5,0	28,0

Le potassium donne le meilleur rendement en /II/. En dehors du produit principal, il se forme aussi de petites quantités de produits de la réduction du deuxième noyau, mais la formation d'un dépôt solide limite l'utilisation de ce métal.

M o d e o p é r a t o i r e . A la solution du métal en excès /8 at.g./ mole de biphényle/ dans le mélange de HMPT - THF 4:1, maintenue à la température donnée, on ajoute goutte à goutte la solution du biphényle dans le mélange THF - EtOH. Après avoir agité la solution pendant 5 h on la décolore par du méthanol et on la verse dans l'eau acidifiée. Les produits de la réaction, après extraction habituelle, sont analysés par chromatographie en phase vapeur. On isole les produits purs sur colonne de gel de silice. Leur identification a été réalisée par les spectres U.V., I.R. et, en certains cas par RMN, ainsi que par comparaison avec les produits de la réduction de Birch et de Benkeser.

Nous venons de montrer que les solutions de métaux alcalins dans le HMPT peuvent présenter dans les conditions convenables la même capacité réductrice que celles dans l'ammoniac liquide ou dans les amines légères.

Les recherches en vue de l'extension de ces résultats à d'autres composés / p. ex. les terphényles / sont en cours et seront publiées par ailleurs.

Bibliographie

- 1/ W. Kotlesek - T. L., /1973/, 67.
- 2/ W. Kotlesek, St. Mejer, L. Jabłoński - Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 22/1974/, 249.
- 3/ M. Larchevêque - Ann. Chimie, 5/1970/, 129.
- 4/ P. Labandibar, R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent - Comptes Rendus, 269 série C /1969/, 701.
- 5/ P. Labandibar, R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent - Comptes Rendus, 272 série C /1971/, 1257.
- 6/ R. Lapouyade, P. Labandibar, H. Bouas-Laurent - T. L., /1971/, 979.
- 7/ G. M. Whitesides, W. J. Ehmann - J. Org. Chem., 35 /1970/, 3565.
- 8/ D. F. Lindow, C. N. Cortez, R. G. Harvey - J. Amer. Chem. Soc., 94, /1972/, 5406.
- 9/ P. J. Grisdale, T. H. Regan, J. C. Doty, J. Figueras, J. L. R. Williams, - J. Org. Chem., 33 /1968/, 1116.
- 10/ R. A. Benkeser, R. E. Robinson, D. M. Sauve, O. H. Thomas - J. Amer. Chem. Soc., 77 /1955/, 3230.