

UTILISATION EN SYNTHÈSE DE LA COUPURE DU H.M.P.T. PAR LES BASES

I - PRÉPARATION DE DIARYL-1,3 PROPANES

B. LOUBINOX, G. COUDERT et G. GUILLAUMET

Chimie Organique, Université de Nancy I, Faculté des Sciences

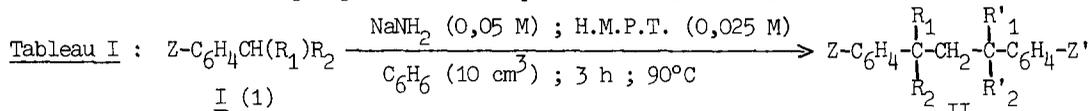
C.O. 140, 54037 NANCY Cédex

Heating certain phenyl hydrocarbons in HMPT with sodium amide results in their dimerization with methylene insertion.

Le chauffage de certains hydrocarbures phénylés en présence d'amidure de sodium et d'hexaméthylphosphotriamide induit leur duplication avec insertion de méthylène.

L'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.) est un solvant très utilisé en chimie organique (1). Son utilisation en tant que réactif est relativement limitée. Porté à haute température il se dégrade ; sa fragmentation est utilisable dans la synthèse de pyridines (2) et aussi comme source de diméthylamine (3). Bien que des bases fortes soient couramment employées au sein du H.M.P.T., celui-ci est attaqué par les organolithiens (4,5,6) et les amidures alcalins (7,8) ; ainsi par action d'un alkyl ou aryllithium sur le H.M.P.T., E.L. ELIEL obtient une alkyl ou arylméthylamine (5). Par ailleurs, l'action du lithium sur divers carbures aromatiques en présence de H.M.P.T. conduit à un mélange de plusieurs composés ; certains d'entre eux résultent d'une insertion de CH₂ en position benzylique (9). Cette réaction n'a donné lieu à aucun prolongement en synthèse.

Nous avons constaté que l'utilisation d'amidure de sodium (NaNH₂) et de H.M.P.T. permet de préparer différents diaryl-1,3 propanes difficilement accessibles par ailleurs. Le tableau I rassemble quelques résultats que nous avons obtenus.



		a	b	c	d	e	f
<u>I</u>	Z	H	H	(o)-CH ₃	(p)-CH ₃	(p)-OCH ₃	(p)-CH ₃
	R ¹	H	H	H	H	H	CH ₃
	R ²	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃
<u>II</u>	Rdt % (2)	55(3)	95(3)	50(3)	60(3)	50(3)	50(4)

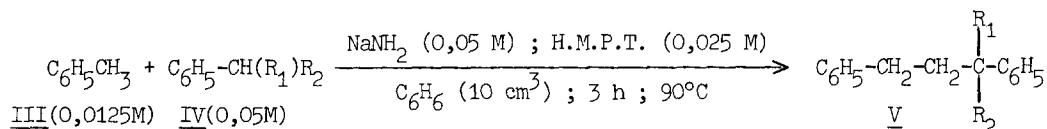
(1) 0,1 M excepté pour l'essai b (0,025 M)

(2) Rendement en produit isolé pur par chromatographie sur gel de silice (C.P.L.) et rapporté à 0,025 M de substrat ayant effectivement réagi

(3) R₁ = R'₁ ; R₂ = R'₂ ; Z = Z'

(4) Z' = (p)-i-Pr ; R'₁ = R'₂ = H

Pour conduire à une mole de produit, la réaction implique deux moles de substrat, deux de H.M.P.T., et quatre de NaNH_2 . Excepté pour l'essai b où cela n'est pas nécessaire, nous avons utilisé un excès de carbure afin de minimiser la formation de composés plus lourds. Dans chaque cas, cet excès est aisément récupéré par distillation. Il est remarquable de constater que le seul produit de "duplication" obtenu avec le paracymène est le produit "croisé" (f). Un résultat analogue se retrouve dans les réactions décrites ci-dessous :



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ (Rdt = 60 %) ; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Et}$ (Rdt = 50 %) ; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Pr}$ (Rdt = 50 %)

Là encore, à l'exception de traces d'autres composés, V est le constituant unique de la fraction légère de condensation. Le rendement annoncé est rapporté au toluène et correspond à un produit isolé pur (par C.P.L.) ; l'excès de IV utilisé est récupéré dans sa quasi intégralité en fin de réaction.

Dans l'état actuel de nos recherches, il nous paraît délicat d'avancer un mécanisme réactionnel. L'intervention envisageable de l'imine $\text{CH}_2=\text{N-CH}_3$ résultant de la coupure du H.M.P.T. par NaNH_2 , serait en accord avec les données de la littérature (5,8,10).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. France (1968), 791
- 2) R.S. MONSON, A. BARAZE, Tetrahedron (1975), 31, 1145
R.S. MONSON, D.N. PRIEST, J.C. ULLREY, Tetrahedron Letters (1972), 929
T. FREJD, E.B. PEDERSEN, S.O. LAWESSON, Tetrahedron (1973), 29, 4215
- 3) E.B. PEDERSEN, J. PERREGARD, S.O. LAWESSON, Tetrahedron (1973), 29, 4211
A. SELJI, Y. RYOHEI, K. MITUYOSHI, S.O. LAWESSON, Bull. Chem. Soc. Jap. (1975), 48, 741
- 4) E.M. KAISER, J.D. PETTY, L.E. SOLTER, J. Organomet. Chem. (1973), 61, C1
- 5) A.G. ABATJOGLOU, E.L. ELIEL, J. Org. Chem. (1974), 39, 3042
- 6) K.W. BOWERS, R.W. GIESE, J. GRIMSHAW, H.O. HOUSE, N.H. KOLODNY, K. KRONBERGER, D.K. ROE, J. Amer. Chem. Soc. (1970), 92, 2794
- 7) H. NORMANT, T. CUVIGNY, G.J. MARTIN, Bull. Soc. Chim. France (1969), 1605
- 8) P. CAUBERE, B. LOUBINOX, Bull. Soc. Chim. France (1968), 3857
- 9) H. NORMANT, T. CUVIGNY, G. MARTIN, C.R. Acad. Sc. Paris (C) (1968), 266, 124
- 10) P. SAVIGNAC, Y. LEROUX, J. Organomet. Chem. (1973), 57, C 47

(Received in France 5 March 1979)