

## LES BASES COMPLEXES "NaH-RONa" ACTION SUR QUELQUES DÉRIVÉS HALOGENES DANS LE TETRAHYDROFURANNE (THF)\*

P. CAUBERE et J. MOREAU

Laboratoire de Chimie organique VII, 17 ter rue P. Collomp 63-Clermont-Ferrand

(Received in France 23 December 1969; Received in the UK for publication 15 January 1970)

**Résumé**—L'action des bases complexes "NaH-RONa" sur différents halogénures benzyliques au sein du THF conduit à la formation de bibenzyles tant que les hydrogènes benzyliques ne sont pas trop acides.

Sur les dibromo stilbène et styrène, les bases complexes provoquent à la fois des réactions de débromhydratation et débromation. Seule cette dernière est observée avec le *trans* dibromo-1,2 cyclohexane.

Dans toutes ces réactions, NaH et RONA ont en général un comportement totalement différent.

**Abstract**—Complex bases "NaH-RONa" react with several benzyl halides in THF with the formation of bibenzyls unless the benzyl hydrogens are very acid. With stilbene and styrene dibromide the complex bases undergo debromhydratation and debromination; and with *trans*-1,2-dibromocyclohexane, debromination is the only observed reaction. In all these reactions NaH and RONA, generally give different results.

### INTRODUCTION

LES études effectuées dans notre laboratoire sur les réactions provoquées par NaH au sein de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)<sup>1,2</sup> ont montré, entre autre, que l'action de cette base sur les halogénures benzyliques provoque les réactions schématisées ci-dessous :



L'influence de la mollesse de l'halogène,<sup>3</sup> de l'acidité des hydrogènes benzyliques et de la différence de solvation de l'état de transition, sur le cours de la réaction, a été discutée par ailleurs.<sup>2</sup>

Au cours de ces travaux, nous avons également mis en évidence la faible attaque du bromure de benzyle par NaH dans le THF.<sup>1a</sup>

Nous ferons alors les remarques suivantes

(1) Diverses réactions faisant intervenir l'arrachement d'un hydrogène par NaNH<sub>2</sub>, ne peuvent être réalisées dans le THF pur que si l'on utilise les bases complexes "NaNH<sub>2</sub>-RONa".<sup>4</sup>

(2) Dans le HMPT, NaH et RONA se comportent différemment des bases complexes "NaH-RONa". En particulier, les halogénures benzyliques soumis à l'action de ces dernières, conduisent en général, à la formation de *trans* stilbènes accompagnés d'un peu d'étheroxydes benzyliques.<sup>2</sup>

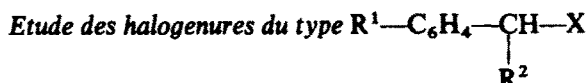
\* Travail effectué dans le cadre de la R.C.P. 118, "solvants moléculaires", et l'unité 71 de l'INSERM.

Dès lors, l'étude du comportement de "NaH—RONa" dans le THF, en présence de différents dérivés halogénés, paraissait intéressante.

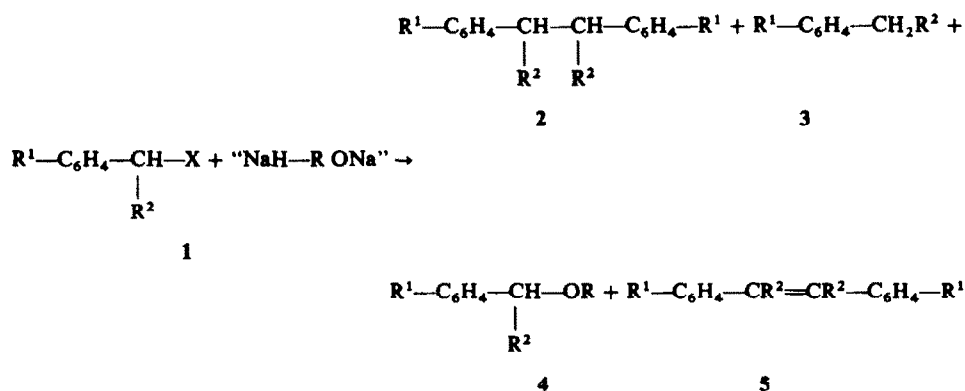
On pouvait espérer en effet augmenter la réactivité de NaH, non seulement en tant que base capable d'arracher un hydrogène, mais également en tant que base molle susceptible d'attaquer un halogène.

Le présent mémoire rapporte nos premiers résultats dans ce domaine.

*Remarque.* Dans tout ce qui suit, nous avons vérifié que le comportement de NaH et RONa est différent de celui de la base complexe correspondante, le rapport dérivé halogéné/quantité totale de base étant le même dans chaque cas.



Etant donné ce que nous avons exposé ci-dessus, on pouvait attendre, dans le cas le plus défavorable, une compétition de quatre réactions que nous schématiserons ainsi :



(1) *Halogénures de benzyle non substitués (Tableau 1).* Nous avons rapporté dans le Tableau 1 les réactions effectuées avec X = Cl, Br, I et R<sup>2</sup> = R<sup>1</sup> = H. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence de *trans* stilbène. Quel que soit X, les bases complexes conduisent essentiellement à la formation de bibenzyles accompagnés d'un peu d'éther-oxydes. Remarquons que l'arrachement de l'halogène est réalisé plus facilement par "NaH—t. AmONa" que par "NaH—t. BuONa". (La différence entre les deux bases est particulièrement marquée avec le chlorure de benzyle (No 1 et 2). Par la suite, nous avons essentiellement utilisé "NaH—t. AmONa".

La variation des propriétés basiques entre base complexe d'une part, et alcoolate ou NaH d'autre part, est évidente pour X = Cl et Br (No 1 à 8); l'hydrure est pratiquement sans action et les alcoolates ne conduisent qu'aux éther-oxydes benzyliques correspondants.

Par contre pour X = I (No 9 à 11) les rendements en bibenzyle sont identiques pour "NaH—t. AmONa" et NaH. Le seule différence est la formation de toluène avec cette dernière base (No 11) et d'éther-oxyde avec la base complexe (No. 9).

TABLEAU I. (I R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H)

No.	X	Base	1 Rdt. %	2 Rdt. %	3 Rdt. %	4 Rdt. %
1 <sup>a</sup>	Cl	NaH-t.BuONa <sup>d</sup>	45	40	—	10
2 <sup>a</sup>	Cl	NaH-t.AmONa <sup>d</sup>	—	90	—	traces
3 <sup>a</sup>	Cl	t.AmONa <sup>e</sup>	75	—	—	15
4 <sup>a</sup>	Cl	NaH <sup>f</sup>	90	traces	—	—
5 <sup>b</sup>	Br	NaH-t.BuONa <sup>d</sup>	—	60	—	26
6 <sup>b</sup>	Br	NaH-t.AmONa <sup>d</sup>	—	72	—	15
7 <sup>b</sup>	Br	t.AmONa <sup>e</sup>	60	—	—	35
8 <sup>b</sup>	Br	NaH <sup>f</sup>	90	traces	—	—
9 <sup>c</sup>	I	NaH-t.AmONa <sup>d</sup>	—	75	—	15
10 <sup>c</sup>	I	t.AmONa <sup>e</sup>	—	—	—	80
11 <sup>c</sup>	I	NaH <sup>f</sup>	—	73	12	—

<sup>a</sup> 40 heures à 60°

<sup>b</sup> 3 heures à 60°

<sup>c</sup> 3 heures à 55°

<sup>d</sup> NaH 0.1 M; ROna 0.05 M; Ar-CH<sub>2</sub>-X 0.05 M.

<sup>e</sup> ROna 0.15 M; Ar-CH<sub>2</sub>-X 0.05 M

<sup>f</sup> NaH 0.15 M; Ar-CH<sub>2</sub>-X 0.05 M

Dès à présent, il paraît raisonnable de penser que dans ces réactions, NaH est bien sous une forme activée. En effet, les halogènes sont des acides mous,<sup>3</sup> les alcoolates des bases dures et l'ion hydrure une base molle, donc seule cette dernière est capable d'attaquer facilement les halogènes.

(2) *Bromures benzyliques substitués sur le noyau aromatique.* Avant toute chose, nous signalerons que nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation de toluènes avec ces dérivés.

Le Tableau 2 fait bien ressortir la différence entre bases prises séparément et base complexe. Avec cette dernière, les dérivés halogénés No 12, 15, 18, 21 et 24 donnent essentiellement les bibenzyles, résultats identiques à ceux obtenus avec NaH seul dans le HMPT.<sup>1</sup> Dans ce dernier, toujours en présence de NaH seul, l'*ortho* fluoro bromure de benzyle est transformé en *trans*-difluoro-2,2' stilbène, alors que la base complexe dans le THF conduit au difluoro-2,2' bibenzyle (No. 27).

Enfin, le bromure de cyano-4 benzyle (No 30) dont les hydrogènes benzyliques sont rendus très acides par la présence du groupement nitrile, est transformé, comme dans toutes les conditions étudiées jusqu'à présent<sup>1,2</sup> en *trans* dicyano-4,4' stilbène.

Remarquons dans ce dernier exemple, que t. AmONa seul (No 31) base forte pour le proton, se révèle moins efficace que la base complexe.

Dans le HMPT et le THF les bases complexes "NaH-RONa" sont, dans la plupart des cas, bien plus réactives vis-à-vis de l'hydrogène et de l'halogène, que chacune des bases prises séparément. Cependant nous ne voyons pas encore très clairement le rôle du solvant dans ces réactions. En effet, s'il est bien connu que le HMPT est favorable à l'attaque des hydrogènes par les bases,<sup>3</sup> les facteurs qui favorisent l'arrachement de l'halogène par la base complexe dans le THF, ne sont pas évidents. Nous pensons que l'explication de ce phénomène, nécessitera la connaissance de la nature exacte de nos milieux.

TABLEAU 2. (1 = X = Br; R<sup>2</sup> = H)

No.	R <sup>1</sup>	Base	1 Rdt. %	2 Rdt. %	4 Rdt. %	5 Rdt. %
12 <sup>a</sup>	<i>p</i> .F	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	85	traces	—
13 <sup>a</sup>	<i>p</i> .F	t.amONa <sup>d</sup>	60	—	30	—
14 <sup>a</sup>	<i>p</i> .F	NaH <sup>e</sup>	95	traces	—	—
15 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Br	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	80	10	—
16 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Br	t.amONa <sup>d</sup>	80	—	10	—
17 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Br	NaH <sup>e</sup>	95	traces	—	—
18 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	80	traces	—
19 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	t.AmONa <sup>d</sup>	80	—	25	—
20 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	NaH <sup>e</sup>	95	traces	—	—
21 <sup>a</sup>	<i>m</i> .Cl	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	75	traces	—
22 <sup>a</sup>	<i>m</i> .Cl	t.AmONa <sup>d</sup>	70	—	15	—
23 <sup>a</sup>	<i>m</i> .Cl	NaH <sup>e</sup>	90	traces	—	—
24 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	65	25	—
25 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	t.AmONa <sup>d</sup>	40	—	40	—
26 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	NaH <sup>e</sup>	90	traces	—	—
27 <sup>a</sup>	<i>o</i> .F	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	50	40	—
28 <sup>a</sup>	<i>o</i> .F	t.AmONa <sup>d</sup>	40	—	45	—
29 <sup>a</sup>	<i>o</i> .F	NaH <sup>e</sup>	85	traces	—	—
30 <sup>b</sup>	<i>p</i> .CN	NaH-t.AmONa <sup>c</sup>	—	—	—	85
31 <sup>b</sup>	<i>p</i> .CN	t.AmONa <sup>d</sup>	45	—	—	40
32 <sup>b</sup>	<i>p</i> .CN	NaH <sup>e</sup>	95	—	—	—

<sup>a</sup> 3 heures à 60°; <sup>b</sup> 3 heures à 40°; <sup>c</sup> NaH:0.1 M RONa:0.05 M Ar—CH<sub>2</sub>X:0.05 M; <sup>d</sup> RONa:0.15 M Ar—CH<sub>2</sub>X:0.05 M; <sup>e</sup> NaH:0.15 M Ar—CH<sub>2</sub>X:0.05 M.

(3) *Chlorures benzyliques substitués sur le noyau aromatique.* Comme il était attendu,<sup>1,2</sup> les dérivés chlorés sont moins réactifs que les bromés correspondants. De plus, le chlore étant moins mou que le brome<sup>3</sup> l'attaque sur les hydrogènes benzyliques, peut entrer plus facilement en compétition avec l'arrachement de l'halogène, surtout si le noyau possède des groupements attracteurs.<sup>1,2</sup>

Le Tableau 3 est en accord avec ces observations. Nous retrouvons avec la base complexe dans le THF des résultats semblables à ceux obtenus, avec NaH seul dans le HMPT, à savoir: formation de bibenzyles et trans stilbènes, le toluène étant remplacé ici par l'éther-oxyde.<sup>1,2</sup>

Remarquons une nouvelle fois que dans le THF, NaH est sans action et t. AmONa ne donne qu'un peu d'éther-oxydes accompagnés de trans stilbènes.

Donc, avec ces chlorures benzyliques, la réactivité de la base complexe vis-à-vis de l'halogène n'est pas suffisante pour rendre la formation des bibenzyles prépondérante.

(4) *Bromo diphenyl méthane.* Ce dérivé possède à la fois un hydrogène mobile et un halogène acide mou. Il réagit très facilement avec NaH dans le HMPT pour conduire au tétraphényl-1,1,2,2 éthylène.

Le Tableau 4 (No 39), montre clairement que c'est la réactivité de la base complexe vis-à-vis de l'halogène, qui est le facteur dominant, le tétraphényl-1,1,2,2 éthane étant obtenu avec de très bons rendements. Par contre NaH (No 41) est sans action et t. AmONa (No 40) ne conduit qu'au tétraphényl éthylène avec de très faibles rendements.

TABLEAU 3. (1 X = Cl; R<sup>2</sup> = H)

No.	R <sup>1</sup>	Base	1 Rdt. %	2 Rdt. %	4 Rdt. %	5 Rdt. %
33 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	NaH-t.AmONa <sup>b</sup>	—	40	15	40
34 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	t.AmONa <sup>c</sup>	60	—	15	traces
35 <sup>a</sup>	<i>p</i> .Cl	NaH <sup>d</sup>	95	traces	—	—
36 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	NaH-t.AmONa <sup>b</sup>	—	15	17	50
37 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	t.AmONa <sup>c</sup>	60	—	15	traces
38 <sup>a</sup>	<i>o</i> .Cl	NaH <sup>d</sup>	95	traces	—	—

<sup>a</sup> 40 heures à 60°

<sup>b</sup> NaH: 0.1 M; RONA: 0.05 M; ArCH<sub>2</sub>-Cl: 0.05 M

<sup>c</sup> RONA: 0.15 M; ArCH<sub>2</sub>-Cl: 0.05 M

<sup>d</sup> NaH: 0.15 M; ArCH<sub>2</sub>-Cl: 0.05 M

TABLEAU 4. (1 X = Br R<sup>1</sup> = H R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

No.	Base	1 Rdt. %	2 Rdt. %	5 Rdt. %
39 <sup>a</sup>	NaH-t.AmONa <sup>b</sup>	—	85	—
40 <sup>a</sup>	t.AmONa <sup>c</sup>	70	—	15
41 <sup>a</sup>	NaH <sup>d</sup>	85	traces	—

<sup>a</sup> 3 heures à 60°

<sup>b</sup> NaH 0.1 M; RONA 0.05 M;

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CHBr} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad 0.05 \text{ M}$$

<sup>c</sup> RONA 0.15 M;

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CHBr} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad 0.05 \text{ M}$$

<sup>d</sup> NaH 0.15 M;

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CHBr} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad 0.05 \text{ M}$$

#### Etude de dérivés α,β dibromes

Les résultats obtenus avec trois halogénures sont résumés dans le Tableau 5. Nous remarquerons dès maintenant que dans nos conditions, NaH est toujours sans action sur ces dérivés.

Rappelons que dans le HMPT,<sup>1</sup> NaH réagit sur les dibromo stilbène et styrène pour conduire avec le *premier* au *trans* stilbène accompagné d'un peu de bibenzyle, avec le *second* à un mélange de styrène et phényl acétylène riche en dérivé acétylénique.

Dans le THF, le comportement des bases complexes est différent. "NaH-t.AmONa" conduit à un mélange de stilbène et tolane dans le rapport 5:2 (No 42). Ces mêmes produits sont obtenus avec "NaH-t.BuONa" dans le rapport 2:3 (No. 44). Donc "NaH-t.AmONa" favorise nettement l'arrachement de l'halogène, mais nous ne pouvons donner pour l'instant, une explication valable à cette observation. Remarquons que les deux alcoolates provoquent uniquement l'élimination en

tolane (No 43 et 45). Pour l'instant, nous ne pouvons nous prononcer sur la stéréochimie de la réaction conduisant au dérivé acétylénique.

Avec le dibromo styrène (No 47) seul le phényl acétylène a été mis en évidence avec d'excellents rendements. Or ce dérivé ne peut être dû uniquement à l'alcoolate comme le montre l'essai No 48. Ici encore la base complexe est plus réactive que chacune des bases (No 49, 48) mais elle n'attaque pas l'halogène. La débromhydratation doit en fait être beaucoup plus aisée que la débromation. Une étude analogue (non rapportée dans le Tableau 5) avec "NaH—t. BuONa" mène à des conclusions identiques.

Enfin, la *trans* dibromo-1,2 cyclohexane se prête particulièrement bien à l'élimination de brome. De fait, seul cette dernière est observée avec la base complexe (No 50). L'alcoolate est ici sans action (No 51). De même que précédemment, des essais effectués avec "NaH—t. BuONa" conduisent aux mêmes résultats.

### CONCLUSION

Nous avons mis en évidence l'activation de l'hydrure par un alcoolate dans le THF. Elle se traduit par une augmentation de la réactivité de la base vis-à-vis des hydrogènes et des halogènes benzyliques. Remarquons que nous avons actuellement mis ce phénomène en évidence dans le HMPT et le THF avec les systèmes: "NaNH<sub>2</sub>—RONa", "NaNH<sub>2</sub>—(RCHCOR)<sup>⊖</sup>Na<sup>⊕</sup>",<sup>4</sup> "NaH—RONa", et nous pensons qu'il doit être général.

Du point de vue synthétique, ces réactions effectuées avec "NaH—RONa" dans le THF, complètent celles que nous avons mises au point dans le HMPT.<sup>1,2</sup>

Leur ensemble permet, en particulier, d'obtenir de nombreux diaryl-1,2 éthanes et diaryl-1,2 éthylènes dans de bonnes conditions.

Nous poursuivons actuellement l'étude de NaH et "NaH—RONa", afin d'étendre les possibilités réactionnelles de nos milieux.

*Remerciements*—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de Microanalyse, Faculté des Sciences de Paris) qui ont réalisé les micronalyses, et Monsieur Lafforgue qui a effectué les spectres de RMN.

### PARTIE EXPERIMENTALE

*Indications generales.* Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer, ceux de résonance magnétique nucléaire sur un Varian A.60 avec le TMS en référence interne, la position des bandes est donnée en ppm.

Nous utilisons de l'hydrure de sodium Fluka à 50% dans l'huile lavé plusieurs fois avec de l'éther ou du THF.

Toutes les réactions ont été réalisées sous Azote R.

Les produits possèdent une analyse élémentaire compatible avec leur structure.

*Mode opératoire general.* A quelques modifications près que nous indiquerons au fur et à mesure, nous avons opéré dans les conditions suivantes:

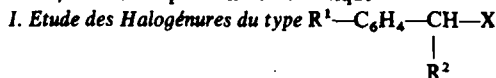
A une suspension fortement agitée de NaH dans 50 cm<sup>3</sup> de THF on additionne en une heure l'alcool tertiaire et chauffe deux à trois heures à 40°. A la température indiquée dans les tableaux, on additionne en 30 minutes le dérivé halogéné, le chauffage est poursuivi pendant le temps indiqué dans la partie théorique. Après refroidissement à 0° on décompose par l'eau, extrait à l'éther, sèche sur CaCl<sub>2</sub> et chasse les solvants sous pression partielle en piègeant les produits légers à l'azote liquide.

TABLEAU 5. ETUDE DES DERIVES  $\alpha, \beta$  DIBROMES

No.	Réactifs (M)	Base (M)	Produits	Rdt. %
42 <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> méso (0-01)	NaH—t.AmONa (0-04) (0-02)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡C—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26
43 <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> méso (0-01)	t.AmONa (0-06)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡C—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90
44 <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> méso (0-01)	NaH — t.BuONa (0-04) (0-02)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡C—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57
45 <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> méso (0-01)	t.BuONa (0-06)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡C—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90
46 <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> méso (0-01)	NaH (0-06)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CHBr—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (méso)	95
47 <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CH <sub>2</sub> Br (0-025)	NaH — t.AmONa (0-1) (0-05)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡CH	90
48 <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CH <sub>2</sub> Br (0-025)	t.AmONa (0-15)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C≡CH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CBr=CH <sub>2</sub>	45 40
49 <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CH <sub>2</sub> Br (0-025)	NaH (0-15)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CHBr—CH <sub>2</sub> Br	95
50 <sup>c</sup>	<i>trans</i> dibromo-1,2 cyclohexane (0-025)	NaH — t.AmONa (0-1) (0-05)	cyclohexène	60 <sup>d</sup>
51 <sup>c</sup>	<i>trans</i> dibromo-1,2 cyclohexane (0-025)	t.AmONa (0-15)	<i>trans</i> dibromo-1,2 cyclohexane	90
52 <sup>c</sup>	<i>trans</i> dibromo-1,2 cyclohexane (0-025)	NaH (0-15)	<i>trans</i> dibromo-1,2 cyclohexane	90

<sup>a</sup> 4 heures à 45°; <sup>b</sup> 3 heures à 40°; <sup>c</sup> 3 heures à 45°; <sup>d</sup> Rendement obtenu en *trans* dibromo-1,2 cyclohexane après bromation.

*Remarque.* Pour les essais effectués en présence de NaH seul ou d'alcoolate seul, ce dernier étant préparé par action de l'alcool sur  $\text{NaH}$ ,<sup>6</sup> le mode opératoire est identique.



Le résidu repris avec 2 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole est filtré à froid. Le précipité contient la quasi totalité des trans stilbènes et/ou bibenzyles. Les halogénures de départ n'ayant pas réagi et les éther-oxydes se retrouvent dans le filtrat accompagnés parfois d'un peu de bibenzyles ou trans stilbènes que l'on isole du culot de distillation.

(1) Halogénures de benzyle non substitués—Tableau 1

(a) No. 1. Bibenzyle  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 52^\circ$   $F_{\text{mat}} = 52^\circ$ . Litt<sup>7</sup>  $F = 51.5\text{--}52.5$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)} = 2.9$  (s) ( $\text{CH}_2$ ); 7.1 (s) (aromatiques); rapport d'intensité 2-5.

Du filtrat on isole: (1) Le chlorure de benzyle n'ayant pas réagi,  $\text{Eb}_{13} = 65$ , identifié par  $n_D$ , IR, c.p.p.v. (2) L' $\alpha$ ter.butoxy toluène,  $\text{Eb}_{13} = 92^\circ$   $n_D^{20} = 1.4839$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 1.2 (s) (t-butyl); 4.32 (s) (O— $\text{CH}_2$ ); 7.20 (s) (aromatiques) rapport d'intensité 9-2-5. IR 1090-1060  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C). Identique à un échantillon préparé selon la méthode de Normant<sup>6</sup> ( $\text{Eb}$ ,  $n_D$ , IR, RMN).

(b) No. 2. Bibenzyle, identifié comme précédemment. Du filtrat on isole des traces d' $\alpha$ ter.Amyloxy toluène, identifié par c.p.p.v du mélange avec l'éther isolé dans l'essai No. 3.

(c) No. 3. Du résidu on isole: (1) le chlorure de benzyle n'ayant pas réagi,  $\text{Eb}_{13} = 65$  identifié comme précédemment. (2) L' $\alpha$ ter.amyloxy-toluène  $\text{Eb}_{13} = 107\text{--}108^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1.4850$ . Litt<sup>8</sup>  $n_D^{20} = 1.4853$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$  0.75 à 1.75 (m) (t-amyl); 4.3 (s) ( $\text{CH}_2\text{—O}$ ); 7.15 à 7.35 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 11-2-5. IR 1090-1055  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

(d) No. 4. Du résidu on isole le chlorure de benzyle, n'ayant pas réagi,  $\text{Eb}_{13} = 65^\circ$ , identifié comme précédemment. La chromatographie sur couche mince (CCM) (Alumine-éther de pétrole) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de bibenzyle.

(e) No. 5. Bibenzyle identifié comme précédemment. Du filtrat on isole l' $\alpha$ ter.amyloxy toluène, identifié comme précédemment.

(f) No. 6. Bibenzyle, identifié comme précédemment. Du filtrat on isole l' $\alpha$ ter.amyloxy toluène, identifié comme précédemment.

(g) No. 7. Du résidu on isole (1) le bromure de benzyle n'ayant pas réagi  $\text{Eb}_{13} = 81^\circ$  identifié par CCM (silice-éther de pétrole). (2) l' $\alpha$ ter.amyloxy toluène  $\text{Eb}_{13} = 108^\circ$ , identifié comme précédemment.

(h) No. 8. Du résidu on isole le bromure de benzyle, n'ayant pas réagi, identifié comme précédemment. La CCM (alumine-éther de pétrole) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de bibenzyle.

(i) No. 9. L'iode de benzyle est préparé par action de NaI sur le tosylate de benzyle selon la méthode de Tipson, Clapp et Gretcher.<sup>9</sup>

Bibenzyle, identifié comme précédemment. Du filtrat on isole l' $\alpha$ ter.amyloxytoluène, identifié comme précédemment.

(j) No. 10. Du résidu on isole l' $\alpha$ ter.amyloxy-toluène, identifié comme précédemment.

(k) No. 11. Bibenzyle, identifié comme précédemment. Des produits légers on isole le toluène  $\text{Eb}_{750} = 108\text{--}109^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1.4956$ . Identifié par comparaison avec le produit authentique (IR, RMN, c.p.p.v).

(2) Halogénures benzyliques substitués sur le noyau

Les bromures de benzyle substitués sont préparés selon la méthode de Schmid et Karrer.<sup>10</sup>

(a) No. 12. Difluoro-4,4' bibenzyle  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 90^\circ$   $F_{\text{mat}} = 90^\circ$  Litt<sup>11</sup>  $F = 90^\circ$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 2.83 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.8 à 7.1 (m) (aromatiques); Rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole une trace d' $\alpha$ ter.amyloxy fluoro-4 toluène, identifié par c.p.p.v. du mélange avec l'éther isolé dans l'essai No. 13.

(b) No. 13. Du résidu on isole (1) le bromure de fluoro-4 benzyle,  $\text{Eb}_{11} = 82^\circ$ , identifié par CCM (silice-éther de pétrole). (2) L' $\alpha$ ter.amyloxy fluoro-4 toluène  $\text{Eb}_{13} = 110^\circ$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.75 à 1.8 (m) (t.amyl); 4.3 (s) (O— $\text{CH}_2$ ); 6.72 à 7.37 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 11-2-4. IR 1100-1050  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

(c) No. 14. Du résidu on isole le bromure de fluoro-4 benzyle, identifié comme précédemment. La CCM (alumine-éther de pétrole) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de difluoro-4,4' bibenzyle.

(d) No. 15. Dibromo-4,4' bibenzyle  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 114^\circ$ .  $F_{\text{mat}} = 114^\circ$  Litt<sup>12</sup> = 112-114°.  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 2.83 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.82 à 7.45 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole l' $\alpha$ ter.amyloxy bromo-4 toluène  $\text{Eb}_{13} = 144$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.7 à 1.75 (m) (t.amyl); 4.3 (s) (O— $\text{CH}_2$ ); 7 à 7.5 (m) (aromatiques). Rapport d'intensité 11-2-4. IR 1100-1050  $\text{cm}^{-1}$ .



(e) No. 16. Du résidu on isole (1) le bromure de bromo-4 benzyle  $Eb_{13} = 122^\circ$ ,  $F = 63^\circ$ . Identifié par comparaison avec le produit de départ [Eb, F, CCM (silice-éther de pétrole)]. (2) L' $\alpha$  ter. amyloxy bromo-4 toluène  $Eb_{13} = 144^\circ$  identifié comme précédemment.

(f) No. 17. Du résidu on isole le bromure de bromo-4 benzyle, identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dibromo-4,4' bibenzyle.

(g) No. 18. Dichloro-4,4' bibenzyle  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 102^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 102^\circ$ ,  $\text{Litt}^{13} F = 100^\circ$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 2.85 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.95 à 7.35 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-4 toluène  $Eb_{13} = 134^\circ$ .  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.75 à 1.75 (m) (t. amyl); 4.30 (s) ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.20 (s) (aromatiques) le rapport d'intensité est 11-2-4. IR: 1100-1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

(h) No 19. Du résidu on isole (1) le bromure chloro-4 benzyle  $Eb_{13} = 110^\circ$ ,  $F = 50^\circ$ , identifié par comparaison avec le produit de départ [Eb,  $F_{\text{mél}}$  CCM (silice-éther de pétrole)]. (2) l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-4 toluène  $Eb_{13} = 134^\circ$ , identifié comme précédemment.

(i) No 20. Du résidu on isole le bromure de chloro-4 benzyle identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-4,4' bibenzyle.

(j) No 21. Dichloro-3,3' dibenzyle  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 52^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 52^\circ$ ,  $\text{Litt}^{13} = 52^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 2.8 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.2 à 7.2 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-3 toluène.  $Eb_{13} = 130^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.72 à 1.8 (m) (t. amyl); 4.35 (s) ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.15 à 7.3 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 11-2-4. IR 1100-1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

(k) No 22. Du résidu on isole (1) le bromure de chloro-3 benzyle.  $Eb_{13} = 111^\circ$ , identifié par comparaison avec le produit de départ. [Eb, CCM (silice-éther de pétrole)]. (2) l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-3 toluène.  $Eb_{13} = 130^\circ$ , identifié comme précédemment.

(l) No 23. Du résidu on isole le bromure de chloro-3 benzyle identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-3,3' bibenzyle.

(m) No 24. Dichloro-2,2' bibenzyle.  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 61^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 61-62^\circ$ .  $\text{Litt}^{13} = 62^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 3.00 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.8 à 7.45 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-2 toluène.  $Eb_{13} = 127^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.75 à 1.80 (m) (t. amyl); 4.45 (s) ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.1 à 7.65 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 11-2-4. IR 1100-1070  $\text{cm}^{-1}$ .

(n) No 25. Du résidu on isole (1) le bromure de chloro-2 benzyle.  $Eb_{13} = 106^\circ$ , identifié par comparaison avec le produit de départ [Eb, CCM (silice-éther de pétrole)]. (2) l' $\alpha$  ter. amyloxy chloro-2 toluène, identifié comme précédemment.

(o) No 26. Du résidu on isole le bromure de chloro-2 benzyle identifié comme précédemment. La CCM (alumine-éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-2,2' bibenzyle.

(p) No 27. Difluoro-2,2' bibenzyle,  $F_{(\text{éther de pétrole})} = 40^\circ$ ,  $\text{Litt}^{11}$ ,  $F = 41^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 2.9 (s) ( $\text{CH}_2$ ); 6.7 à 7.3 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-2. Du filtrat on isole l' $\alpha$  ter. amyloxy fluoro-2 toluène.  $Eb_{13} = 106^\circ$ ;  $\text{RMN}_{(\text{CCl}_4)}$ : 0.75 à 1.85 (m) (t. amyl); 4.45 (s) ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 6.75 à 7.65 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 11-2-4. IR 1090-1070  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

(q) No 28. Du résidu on isole (1) le bromure de fluoro-2 benzyle,  $Eb_{13} = 83^\circ$ , identifié par comparaison avec le produit de départ [Eb, CCM (silice-éther de pétrole)]. (2) l' $\alpha$  ter. amyloxy fluoro-2 toluène identifié comme précédemment.

(r) No 29. Du résidu on isole le bromure de fluoro-2 benzyle identifié comme précédemment. La CCM (alumine-éther de pétrole) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de difluoro-2,2' bibenzyle.

(s) No 30. Dans cet essai nous avons opéré d'une manière différente: après hydrolyse on filtre les produits cristallisés, lave abondamment à l'eau, extrait le filtrat à l'éther. Le précipité est constitué de trans dicyano-4,4' stilbène.  $F_{(\text{benzène})} = 288-289^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 288-289$ .  $\text{Litt}^{14}$ ,  $F = 289-291^\circ$ . IR: identique à celui du produit authentique. Par saponification<sup>15</sup> on isole l'acide correspondant  $F = 350^\circ$ ,  $\text{Litt}^{16}$ ,  $F = 352^\circ$ .

(t) No 31. (Même méthode que précédemment). Trans dicyano-4,4' stilbène, identifié comme précédemment. De la phase étherée on isole le bromure de cyano-4 benzyle, n'ayant pas réagi identifié par F,  $F_{\text{mél}}$  et CCM (silice, éther de pétrole-chloroforme 2-1).

(u) No 32. De la phase étherée on isole le bromure de cyano-4 benzyle, identifié comme précédemment.

### (3) Chlorures benzylés substitués sur le Noyau

(a) No 33. Par cristallisation fractionnée, du précipité, dans l'éther de pétrole et l'alcool on isole: (1)

dichloro-4,4' bibenzyle identifié comme précédemment; (2) *trans* dichloro-4,4' stilbène.  $F = 178^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 178^\circ$ . Litt<sup>17</sup>,  $F = 178^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub>: 7.0 (s) (CH); 7.35 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-4. Les proportions relatives de ces deux produits sont évaluées par c.p.p.v. sur colonne de SE 30 après étalonnage avec des mélanges connus de produits authentiques. Du filtrat on isole 1'  $\alpha$  *ter. amyloxy chloro-4 toluène* identifié comme précédemment.

(b) No 34. Du résidu on isole (1) le chlorure de chloro-4 benzyle n'ayant pas réagi.  $E_{b_{13}} = 96^\circ$  identifié par ( $n_D$ , IR, c.p.p.v.) (2) 1'  $\alpha$  *ter. amyloxy chloro-4 toluène*, identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de *trans* dichloro-4,4' stilbène.

(c) No 35. Du résidu on isole le chlorure de chloro-4 benzyle, identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-4,4' bibenzyle.

(d) No 36. Par cristallisation fractionnée du précipité dans l'éther de pétrole et l'alcool, (1) dichloro-2,2' bibenzyle identifié comme précédemment. (2) *trans* dichloro-2,2' stilbène.  $F = 97^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 97^\circ$ . Litt<sup>18</sup>.  $F = 97-98^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub>: 7.43 (s) (CH); 7.0 à 7.7 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-4. Les proportions relatives de ces deux produits sont évaluées par c.p.p.v. sur colonne de SE 30 après étalonnage avec des mélanges connus de produits authentiques. Du filtrat on isole, 1'  $\alpha$  *ter. amyloxy chloro-2 toluène*, identifié comme précédemment.

(e) No 37. Du résidu on isole (1) le chlorure de chloro-2 benzyle, n'ayant pas réagi.  $E_{b_{13}} = 95^\circ$  identifié par ( $n_D$ , IR, UV, c.p.p.v.) (2) 1'  $\alpha$  *ter. amyloxy chloro-2 toluène* identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-2,2' bibenzyle.

(f) No 38. Du résidu on isole le chlorure de chloro-2 benzyle identifié comme précédemment. La CCM (alumine, éther de pétrole-chloroforme 4-1) du culot de distillation décèle la présence d'une trace de dichloro-2,2' bibenzyle.

#### (4) Bromodiphényl méthane

(a) No 39. Tétraphényl-1,1,2,2 éthane  $F_{(\text{benzène})} = 214^\circ$ . Litt<sup>19</sup>,  $F = 214-215^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub> 4.78 (s) (CH); 7.0 à 7.2 (m) (aromatiques); rapport d'intensité 1-10.

(b) No 40. Du précipité, par cristallisation fractionnée dans le benzène, on isole: (1) Tétraphényl-1,1,2,2 éthylène  $F_{(\text{alcool-benzène})} = 224^\circ$ . Litt<sup>20</sup>,  $F = 223-224^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub>: 7.0 (s) (aromatiques). (2) bromodiphényl méthane, identifié au produit de départ par F,  $F_{\text{mél}}$ , CCM (silice-éther de pétrole).

(c) No 41. Du résidu on isole le bromo diphényl méthane, n'ayant pas réagi, identifié comme précédemment.

#### II Etude de dérivés $\alpha,\beta$ -dibromés

(a) No 42 et 44. Par cristallisation fractionnée du résidu dans l'éther de pétrole on isole: (1) *trans* stilbène:  $F_{(\text{éthanol})} = 124^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 124^\circ$ . Litt<sup>21</sup>,  $F = 124^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub>: 7.07 (s) (CH); 7.15 à 7.65 (m) (aromatiques) rapport d'intensité 1.5. (2) *tolane*  $F_{(\text{méthanol})} = 60^\circ$ ,  $F_{\text{mél}} = 60^\circ$ . Litt<sup>22</sup>,  $F = 60^\circ$ ; RMN<sub>(CCl<sub>4</sub>)</sub>: 7.15 à 7.65 (m) (aromatiques). Les proportions relatives de ces deux produits sont évaluées par c.p.p.v. du produit brut sur une colonne de SE 30 après étalonnage avec des mélanges connus de produits authentiques.

(b) No 43 et 45. Du résidu on isole le *tolane*, identifié comme précédemment.

(c) No 46. Du résidu on isole le *méso* dibromo-1,2 phényl-1,2 éthane identifié par F et  $F_{\text{mél}}$ .

(d) No 47. Du résidu on isole le phényl acétylène, identifié par comparaison avec le produit authentique ( $E_b$ ,  $n_D$ , IR, RMN, c.p.p.v.).

(e) No 48. Du résidu on isole (1) le phényl acétylène, identifié comme précédemment. (2) 1'  $\alpha$  bromo styrène, identifié par comparaison ( $E_b$ ,  $n_D$ , IR, RMN, c.p.p.v.) avec un échantillon préparé selon la méthode de Taylor.<sup>23</sup>

(f) No 49. Du résidu on isole le dibromo-1,2 phényl-1 éthane, identifié par F et  $F_{\text{mél}}$ .

(g) No 50. Des produits légers on isole le cyclohexène, identifié sous forme de *trans* dibromo-1,2 cyclohexane par ( $E_b$ , IR, UV, RMN).

(h) No 51 et 52. Le *trans* dibromo-1,2 cyclohexane, récupéré est identifié par  $E_b$ ,  $n_D$ , IR et RMN.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> P. Caubere et J. Moreau, *Tetrahedron* **25**, 2469 (1969);
- <sup>2</sup> P. Caubere et J. Moreau, *C.R. Acad. Sci. Paris* **269** C, 165 (1969)
- <sup>3</sup> P. Caubere et J. Moreau, *Bull. Soc. Chim.* 1970 (sous presse).

- <sup>3</sup> R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967); R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Org. Chem.* **82**, 2899 (1967)
- <sup>4</sup> P. Caubere et B. Loubinoux, *Bull. Soc. Chim.* 3857 (1968); P. Caubere et B. Loubinoux, *Ibid.* 2843 (1969)
- <sup>5</sup> H. Normant, Mise au point, *Bull. Soc. Chim.* 791 (1968)
- <sup>6</sup> H. Normant et T. Cuvigny, *Ibid.* 1866 (1965)
- <sup>7</sup> S. Cannizarro et A. Rossi, *Ann. Chem.* **121**, 251 (1862)
- <sup>8</sup> T. A. Favorskaya et O.V. Sergievskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **28**, 3232 (1958); *Chem. Abst.* **53**, 12267b (1959)
- <sup>9</sup> R. S. Tipsom, M. A. Clapp et L. H. Cretcher, *J. Org. Chem.* 133 (1947)
- <sup>10</sup> J. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **29**, 573 (1946)
- <sup>11</sup> M. S. Zwart et J. S. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2831 (1948)
- <sup>12</sup> W. J. Trahanowsky, C. C. Ong et J. A. Lawson, *Ibid.* **90**, 2839 (1968)
- <sup>13</sup> K. M. Johnson et G. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 1168 (1960)
- <sup>14</sup> W. G. Toland, Jr., *U.S.P.* **2**, 688, 631, 7 sept. 1954; *Chem. Abstr.* **49**, 11714f (1955)
- <sup>15</sup> A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3ème édition, p. 609 (1945)
- <sup>16</sup> W. G. Toland Jr., J. B. Wilkes et F. J. Brutsky, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1653 (1956).
- <sup>17</sup> J. Forrest, O. Stephenson et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 333 (1946)
- <sup>18</sup> L. B. Howard, G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2628 (1932)
- <sup>19</sup> R. S. Smith et D. H. Andrews, *Ibid.* **53**, 3644 (1931)
- <sup>20</sup> J. Schmidlin, *Chem. Ber.* **39**, 4203 (1907)
- <sup>21</sup> D. A. Ballard et W. H. Delm, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3969 (1932)
- <sup>22</sup> G. Drefahl et G. Plötner, *Chem. Ber.* **91**, 1280 (1958)
- <sup>23</sup> W. Taylor, *J. Chem. Soc.* 343 (1937)