

DÉRIVÉS LITHIÉS ET CUPROLITHIÉS DU DÉCACHLOROBIPHÉNYLE

PAUL CAUBÈRE et BERNARD GORNY

Laboratoire de Chimie Organique I, Université de Nancy I, Case Officielle 72, 54-Nancy 01 (France)

(Reçu le 8 novembre 1971)

SUMMARY

Exchange between decachlorobiphenyl and *n*-butyllithium leads to lithium derivatives. Hydrolysis affords octa- and nonachlorobiphenyls. Reaction with CuI yields aryllithium cuprates which react with acid chlorides to give the corresponding ketones.

RÉSUMÉ

Des dérivés lithiés sont obtenus par échange entre le *n*-butyllithium et le décachlorobiphényle. L'hydrolyse conduit à des octa- et nonachlorobiphényles, l'action de CuI à des dérivés cuprolithiques. Par condensation de ces derniers sur des chlorures d'acide, on obtient les cétones correspondantes.

INTRODUCTION

Les propriétés chimiques du décachlorobiphényle (Déca) sont assez peu connues malgré l'intérêt industriel croissant de ce dérivé. Dernièrement, Binns et Sushitzky¹ ont publié un important travail sur quelques propriétés chimiques du Déca et en particulier les échanges halogène-métal. Ces dernières réactions ont été étudiées indépendamment par nous et nous ne rapporterons ici que les résultats différents de ceux obtenus par ces deux auteurs, à savoir:

- a.* Nature des organolithiens préparés par échange halogène-métal.
- b.* Préparation et condensation de cuprolithiens des nona- et octachlorobiphényles.

ÉCHANGES LITHIUM-CHLORE SUR LE DÉCA

Remarques générales

Nous avons essentiellement étudié l'action de *n*-BuLi sur le Déca au sein de l'éther et du tétrahydrofuranne (THF) dans différentes conditions. Dans le cas le plus complexe, le chromatogramme (voir les conditions dans la partie expérimentale) du produit obtenu après hydrolyse est représenté sur la Fig. 1. D'après la Fig. 1, on peut voir qu'il se forme dans ces échanges, au moins cinq Octas et les trois Nonas possibles.

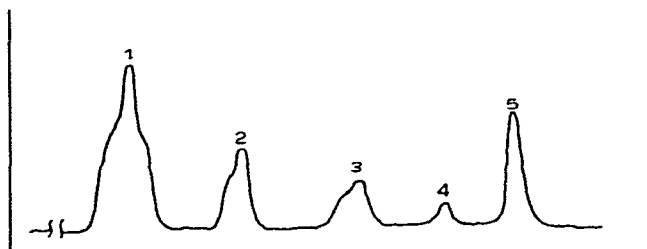


Fig. 1. Chromatogramme d'un mélange Octa, Nona, Déca. L'analyse par spectrométrie de masse donne les résultats suivants: massifs 1 et 2: octachlorobiphényles (Octas), massifs 3 et 4: nonachlorobiphényles (Nonas), massif 5: Déca.

Comme nous le verrons par la suite, les proportions relatives des différents massifs varient en fonction des conditions opératoires. Cependant, il faut remarquer dès maintenant qu'il se forme toujours un mélange d'isomères, même dans les cas les plus simples. Etant donnée la nature des produits, il ne nous a pas été possible de déterminer les positions des hydrogènes sur les noyaux.

Enfin, nous avons tenté de reproduire les expériences de Binns et Suschitzky¹ en vue d'obtenir les 2,3,4,5,6,2',3',5',6'-nonachloro- et 2,3,5,6,2',3',5',6'-octachlorobiphényles purs. En fait, les chromatogrammes des produits obtenus par cette méthode se sont révélés, entre nos mains, tout-à-fait semblables aux nôtres, montrant ainsi la formation d'un mélange d'isomères.

Influence du rapport $n\text{-BuLi}/\text{Déca}$ et de la température

Que ce soit dans l'éther ou le THF, nous avons choisi après quelques essais préliminaires, un temps de réaction de cinq heures. Par la suite, ce que nous appellerons Octas, correspondra aux massifs 1 et 2 de la Fig. 1 et Nonas aux massifs 3 et 4.

Nous avons réuni les résultats obtenus dans le Tableau 1. D'après ce Tableau, il est clair que les échanges sont beaucoup plus rapides dans le THF que dans l'éther. Pour $n\text{-BuLi}/\text{Déca} \approx 2.2$ (essais no. 21 à 30), les rendements en Octas sont plus faibles dans le THF, la formation de goudrons est responsable de ce résultat. Ceci nous a conduits à effectuer les réactions que nous exposerons plus loin, dans le THF, mais avec des temps d'échange plus courts.

Il est remarquable que pour $n\text{-BuLi}/\text{Déca} \approx 0.6$ ou 1.2, les basses températures sont favorables à la formation des Octas; à élévation de température identique, la formation des Nonas devient beaucoup plus importante dans le THF que dans l'éther.

Nous avons vérifié dans le THF, que pour des conditions expérimentales données, l'addition de $n\text{-BuCl}$ ne change pas le résultat de l'échange. Il semble donc que ce dernier ne soit pas réversible. De plus, à -80° et pour $n\text{-BuLi}/\text{Déca} = 0.6$ (essai no. 2) le rendement global et les proportions relatives d'Octas et Nonas montrent que $n\text{-BuLi}$ a totalement réagi; si au lieu d'hydrolyser à -80° , on laisse alors revenir lentement la température du milieu réactionnel à 5° , le rapport Octas/Nonas devient égal à 28/72 et la quantité de Déca résiduel a diminué.

Nous ferons alors les observations suivantes:

- Le Déca est très peu soluble dans le THF à -80° .
- Dans toutes les réactions d'échange effectuées dans le THF, le milieu réactionnel est à peu près homogène lorsque tout le Déca a été transformé, même dans les cas où

TABLEAU 1

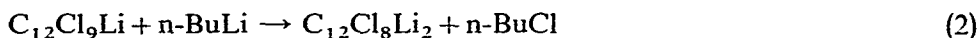
$$n\text{-BuLi} + \text{C}_{12}\text{Cl}_{10} \rightarrow \text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{Li} + \text{ou} \text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{Li}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}^+} \text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{H} + \text{ou} \text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{H}_2$$

Essai no.	Temp. (°C)	Solvant	Octas (%) ^a	Nonas (%) ^a	Octas + Nonas (%) ^b	Déca récupéré (%) ^c
<i>n-BuLi/Déca</i> ~ 0.6						
1	-80	Éther	75	25	24	72
2	-80	THF	92	8	30	67
3	-60	Éther	74	26	22	70
4	-60	THF	8	92	44	54
5	-50	Éther	65	35	20	75
6	-50	THF	5	95	47	49
7	-30	Éther	69	31	20	69
8	-30	THF	10	90	49	50
9	-20	Éther	69	31	22	71
10	-20	THF	6	94	44	52
<i>n-BuLi/Déca</i> ~ 1.2						
11	-80	Éther	100	0	65	22
12	-80	THF	82	18	70	30
13	-60	Éther	95	5	66	32
14	-60	THF	28	72	100	0
15	-50	Éther	92	8	76	20
16	-50	THF	23	77	100	0
17	-30	Éther	92	8	59	34
18	-30	THF	20	80	95	0
19	-20	Éther	90	10	68	27
20	-20	THF	28	72	82	0
<i>n-BuLi/Déca</i> ~ 2.2						
21	-80	Éther	100	0	82	0
22	-80	THF	100	0	95	0
23	-60	Éther	100	0	83	0
24	-60	THF	100	0	71	0
25	-50	Éther	100	0	86	0
26	-50	THF	100	0	100	0
27	-30	Éther	100	0	95	0
28	-30	THF	100	0	66	0
29	-20	Éther	100	0	52	0
30	-20	THF	100	0	43	0

^a Proportions d'Octas et de Nonas dans le mélange Octas/Nonas/Déca obtenu.^b Rendement global en Octas + Nonas.^c Déca résiduel filtré avant extraction à l'éther.

les Nonas sont prépondérants, ceci montre la plus grande solubilité du dérivé monolithié par rapport au Déca (ceci est en accord avec le fait expérimental suivant: le remplacement d'un ou deux chlores par des hydrogènes ou des groupements organiques augmente considérablement la solubilité des dérivés correspondants dans les solvants usuels).

Nos résultats peuvent alors s'interpréter en grande partie par les réactions suivantes:



Dans un premier temps, *n*-BuLi attaque le Déca, la réaction s'effectuant en milieu hétérogène. Dès la formation du dérivé monolithié, la réaction (2) devient possible et doit être plus rapide que la réaction (1) étant donnée la plus grande solubilité de $C_{12}Cl_9Li$, d'où la formation prépondérante de $C_{12}Cl_8Li_2$ à basse température. Une élévation de température permet ensuite l'échange entre le Déca et $C_{12}Cl_8Li_2$ certainement moins réactif que *n*-BuLi.

En conclusion pratique:

(1). Les dérivés dilithiés du Déca seront aisément préparés dans le THF (les réactions étant plus rapides que dans l'éther) à condition d'utiliser des temps d'échange inférieurs à cinq heures et un rapport *n*-BuLi/Déca = 2.2.

(2). Contrairement à ce que nous pensions, l'utilisation de l'éther dans lequel *n*-BuLi est moins réactif ne favorise pas la formation des dérivés monolithiés et l'on aura intérêt pour préparer ces derniers à travailler dans le THF, les conditions étant telles, que l'on puisse profiter de l'échange entre les dérivés dilithiés et le Déca n'ayant pas encore réagi. (Il faut noter que nous n'avons jamais obtenu de Nona totalement pur, car il est toujours accompagné de Déca duquel on ne peut le séparer).

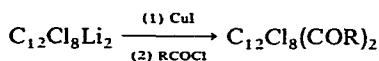
PRÉPARATION DES CUPRATES À PARTIR DE DÉRIVÉS MONO- ET DILITHIÉS DU DÉCA : CONDENSATIONS SUR LES CHLORURES D'ACIDE

A la suite de ce que nous avons décrit plus haut, quelques rapides essais systématiques nous ont conduits à utiliser les conditions suivantes:

a. Préparation des dérivés dilithiés: *n*-BuLi/Déca = 2.2 à -30° en deux heures dans le THF.

b. Préparation des dérivés monolithiés: *n*-BuLi/Déca = 1.2 à -30° en trois heures dans le THF.

TABLEAU 2



Essai	R	$C_{12}Cl_8(COR)_2$ (%)
31	CH ₃	68
32	C ₂ H ₅	80
33	<i>n</i> -C ₃ H ₇	92
34	(CH ₃) ₂ CH	75
35	(CH ₃) ₃ C	31
36	C ₆ H ₅	55
37		20
38		30

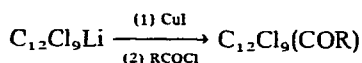
Ces lithiens se sont avérés peu réactifs vis-à-vis de cétones telles que la diéthylcétone, la benzophénone ou la cyclohexanone. Par contre, l'action de CuI sur ces organométalliques conduit à des cuprates que l'on peut aisément condenser sur les chlorures d'acide. Les monocétones, de même que les dicétones obtenues, sont toujours des mélanges d'isomères. Quelquefois, l'étude simultanée du spectre de masse et du spectre de RMN indique nettement la présence d'au moins deux isomères, mais ces renseignements ne suffisent pas à déterminer quelles sont les positions des substituants sur le noyau.

Nous avons réuni dans le Tableau 2 les produits obtenus par condensation des cuprates préparés à partir des dilithiens. Dans tous les essais, excepté le no. 36, les dicétones ont été séparées des autres produits de la réaction par chromatographie en phase liquide. Pour $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, l'étude du spectre RMN et du spectre de masse révèle la présence soit d'au moins deux isomères symétriques, soit d'un seul isomère non symétrique. Pour $R = \text{CH}_3$ (no. 31) à côté de la dicétone attendue, nous avons isolé deux produits monocétoniques $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{H}(\text{COCH}_3)$ et $\text{C}_{12}\text{Cl}_9(\text{COCH}_3)$. Dans l'essai no. 35, nous avons isolé dans les fractions de tête un mélange de monocétones hydrogénées $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{HCOC}(\text{CH}_3)_3$. Dans l'essai no. 36, la dicétone a été isolée par simple lavage à l'alcool du produit brut. Avec le chlorure de l'acide cyclopropane carboxylique (no. 37) le nombre de produits secondaires est très important et l'on note également la formation de la monocétone $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{H}(\text{COC}_3\text{H}_5)$ et de trois produits de masse moléculaire 550, 620 et 918, que nous n'avons pu identifier. Le dérivé le plus lourd semble posséder quatre noyaux aromatiques. Enfin, avec le chlorure de furoyle (no. 38) les produits secondaires sont également nombreux, parmi ceux-ci nous avons pu mettre en évidence la monocétone $\text{C}_{12}\text{Cl}_9(\text{COC}_4\text{H}_3\text{O})$.

La réduction par NaBH_4 des dicétones obtenues dans les essais no. 31 et 33, conduit avec un rendement global de l'ordre de 80 à 90%, à un mélange de cétole et de glycol, ce dernier étant prépondérant. L'étude en RMN et Masse des alcools provenant de la dicétone no. 31 semble indiquer qu'il s'agit encore d'un mélange d'au moins deux isomères, confirmant nos observations précédentes.

Dans le Tableau 3, nous avons résumé les résultats des condensations des cuprates obtenus à partir des monolithiens. Ici également, les produits ont été isolés par chromatographie en phase liquide. Dans tous les cas, on isole un peu de Déca dans les fractions de tête. Pour $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, l'étude du spectre RMN révèle la présence de deux isomères.

TABLEAU 3



Essai	R	$\text{C}_{12}\text{Cl}_9(\text{COR})$ (%)
39	CH_3	82
40	C_2H_5	60
41	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	51
42	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	50
43	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	52
44	C_6H_5	53
45		47

La réduction par NaBH_4 des cétones obtenues dans les essais no. 39, 40 et 44 conduit avec un rendement de l'ordre de 90 % à l'alcool attendu. (Quelques impuretés révélées par la masse sont signalées dans la partie expérimentale).

CONCLUSION

Les échanges halogène métal sur le Déca sont assez particuliers. Il ne semble pas que l'on puisse attaquer sélectivement un ou deux atomes de chlore dans des positions bien déterminées. Les solubilités relatives des dérivés en présence dans le milieu réactionnel jouent un rôle important sur le résultat de la réaction.

Enfin, les organolithiens dérivés du Déca sont peu réactifs vis-à-vis des cétones, par contre les cuprates correspondants semblent posséder une réactivité normale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Indications générales

Nous avons utilisé du décachlorobiphényle obligeamment fourni par la Société Ugine-Kuhlmann.

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées sur des appareils Aerograph 1200 et Girdel 75 CD PT, colonne de 3 m, Chromosorb W-HMDS 60/80 imprégné à 10% de SE 30 à 230°.

Les spectres infra rouge ont été enregistrés à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 137 et 457. Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Varian A 60 en utilisant le TMS en référence interne. La position des bandes est donnée en ppm. Les spectres de masse ont été effectués dans les laboratoires de la Société Ugine-Kuhlmann.

Nous utilisons soit le n-BuLi Fluka à 20–25 % dans l'hexane soit du n-BuLi fraîchement préparé que nous dosons avant utilisation par la méthode de Watson et Eastham².

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote R.

Étude des échanges lithium chlore sur le Déca (Tableau 1)

Mode opératoire

A une suspension fortement agitée de Déca (6 mM) dans 100 ml de THF où d'éther, on ajoute en 30 min à la température indiquée dans le Tableau la quantité nécessaire de n-BuLi, laisse en contact 5 h, hydrolyse par H_2O puis HCl 5 N glacé, filtre le Déca résiduel, extrait le filtrat à l'éther, sèche sur MgSO_4 et chasse le solvant sous pression réduite. Le produit brut est alors analysé en CPV.

Dans l'essai no. 30, le produit brut recristallisé à froid dans l'éther de pétrole conduit à l'octachlorobiphényle (masse 426), F. 92–93°. CPV: 1 pic multiple; IR: $\delta(\text{C-H})$ 865 cm^{-1} (aromatiques pentasubstitués); RMN (CCl_4): 7.74 (s) (aromatiques).

Préparation et condensation des cuprates (Tableaux 2 et 3)

Mode opératoire

A quelques modifications près que nous signalerons au fur et à mesure, nous opérons comme suit:

Au lithien préparé suivant les indications données dans le Tableau 4, à partir

TABLEAU 4

	<i>n</i> -BuLi/Déca	Temp. (°C)	Temps de préparation du lithien (h)	Temps de contact de CuI (h)	RCOCl (mM)
Préparation dicétones	≈ 2.2	− 30	2	15	48
Préparation monocétones	≈ 1.2	− 30	3	2	24

de 12 mM de Déca, on additionne CuI (la quantité sera précisée dans chaque cas) et laisse en contact le temps indiqué. Après retour à 0° on ajoute le chlorure d'acide, laisse revenir à température ambiante pendant 6 h, hydrolyse avec NH₄OH, filtre les sels minéraux, extrait le filtrat à l'éther, sèche sur MgSO₄ et chasse le solvant sous vide.

Dicétones (Tableau 2)

(a). No. 31 (24 mM de CuI). Le produit brut est chromatographié sur gel de silice:

(1). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: un mélange de 2 monocétones: CH₃COC₁₂Cl₈H (masse 468); CH₃COC₁₂Cl₉ (masse 502); F. 100–110°; IR: ν(C=O) 1720 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 2.57 (s) et 2.62 (s) (CH₃), 7.65 (s) et 7.78 (s) (aromatiques). Rapport d'intensité: 6/1. La masse révèle la présence d'une impureté (masse 524).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 97/3 élue: C₁₂Cl₈(COCH₃)₂ (masse 510); F. 135–140°; IR: ν(C=O) 1720 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 2.57 (s) et 2.62 (s) (CH₃).

(b). No. 32 (24 mM de CuI). Par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/éther 98/2) on obtient: C₁₂Cl₈(COC₂H₅)₂ (masse 538); F. 150–160°; IR: ν(C=O) 1715 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 1.25 (t) et 1.30 (t) (CH₃), 2.82 (q) et 2.86 (q) (CH₂). La masse révèle la présence d'une impureté (masse 554).

(c). No. 33 (24 mM de CuI). Par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/éther 98/2) on obtient: C₁₂Cl₈(CO-*n*-C₃H₇)₂ (masse 566); F. 162–164°; IR: ν(C=O) 1720 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 1.08 (t) (CH₃), 1.85 (m) (CH₂), 2.85 (t) (CH₂).

(d). No. 34 (48 mM de CuI). Par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/éther 98/2) on obtient: C₁₂H₈[COCH(CH₃)₂]₂ (masse 566); F. 70–100°; IR: ν(C=O) 1710 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 1.25 (d) et 1.30 (d) (CH₃), 2.6–3.5 (massif) (CH).

(e). No. 35 (48 mM de CuI, temps de formation du cuprate: 2 h). Le produit brut est chromatographié sur gel de silice:

(1). l'éther de pétrole élue: C₁₂Cl₈HCOC(CH₃)₃ (masse 510); F. 80–90°; IR: ν(C=O) 1700 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 1.33 et 1.38 (s) (CH₃), 7.7 et 7.8 (s) (aromatiques).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: C₁₂Cl₈[COC(CH₃)₃]₂ (masse 594); F. 100–110°; IR: ν(C=O) 1700 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 1.33 (s) et 1.38 (s) (CH₃).

(f). No. 36 (24 mM de CuI). Par lavage à l'alcool du produit brut, on obtient: C₁₂Cl₈(COC₆H₅)₂ (masse 640); F. 265–270°; IR: ν(C=O) 1670 cm^{−1}; RMN (CCl₄): 7–7.4 (massif) (aromatiques), 7.7–8 (massif) (aromatiques).

(g). No. 37 (48 mM de CuI, temps de formation du cuprate: 2 h). Par chromatographie sur gel de silice:

(1). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue un mélange de quatre produits décelés par spectrométrie de masse (masse 494; $C_{12}Cl_8H(COC_3H_5)$; 550...; 620...; 918...).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 98/2 élue: $C_{12}Cl_8(COC_3H_5)_2$ (masse 562); F. 90–110°; IR: $\nu(C=O)$ 1690 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 0.8–1.6 (massif) (CH_2), 1.9–2.6 (massif) (CH en α du C=O).

(h). No. 38 (48 mM de CuI, temps de formation du cuprate: 2 h). Par chromatographie sur gel de silice:

(1). L'éther de pétrole élue: $C_{12}Cl_9(COC_4H_3O)$ (masse 554); F. 90–110°; IR: $\nu(C=O)$ 1670 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 6.5–6.8 (m), 7.1–7.4 (m), 7.6–7.8 (m) (CH du noyau furannique). La masse révèle la présence de deux impuretés (masse 646 et 576).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 98/2 élue: $C_{12}Cl_8(COC_4H_3O)_2$ (masse 614); F. 125–145°; IR: $\nu(C=O)$ 1670 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 6.4–6.7 (m), 7–7.3 (m), 7.5–7.7 (m) (CH du noyau furannique).

Monocétones (Tableau 3)

Pour chaque essai, le produit brut a été purifié par chromatographie sur gel de silice, l'éther de pétrole permettant d'éluer d'abord le Déca résiduel.

(a). No. 39 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: $C_{12}Cl_9COCH_3$ (masse 502); F. 160–165°; IR: $\nu(C=O)$ 1720 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 2.57 (s) et 2.62 (s) (CH_3).

(b). No. 40 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: $C_{12}Cl_9COC_2H_5$ (masse 516); F. 135–140°; IR: $\nu(C=O)$ 1710 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.25 (t) et 1.29 (t) (CH_3), 2.83 (q) et 2.89 (q) (CH_2).

(c). No. 41 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: $C_{12}Cl_9CO-n-C_3H_7$ (masse 530); F. 138–140°; IR: $\nu(C=O)$ 1710 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.08 (t) (CH_3), 1.85 (m) (CH_2), 2.86 (t) (CH_2).

(d). No. 42 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: $C_{12}Cl_9COCH(CH_3)_2$ (masse = 530); F. 150–155°; IR: $\nu(C=O)$ 1710 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.26 (d) et 1.29 (d) (CH_3), 2.8–3.4 (massif) (CH).

(e). No. 43 (15 mM de CuI). L'éther de pétrole élue: $C_{12}Cl_9COC(CH_3)_3$ (masse 544); F. 170–180°; IR: $\nu(C=O)$ 1705 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.33 (s) et 1.38 (s) (CH_3). La masse révèle la présence d'une impureté (masse 586).

(f). No. 44 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 99/1 élue: $C_{12}Cl_9COC_6H_5$ (masse 564); F. 120–140°; IR: $\nu(C=O)$ 1680 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 7.6–8.2 (massif) (aromatiques).

(g). No. 45 (15 mM de CuI). Le mélange éther de pétrole/éther 98/2 élue: $C_{12}Cl_9COC_3H_5$ (masse 528); F. 70–90°; IR: $\nu(C=O)$ 1700 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 0.9–1.6 (m) (CH_2), 1.9–2.5 (m) (CH en α du C=O).

Réduction de quelques cétones par $NaBH_4$

Mode opératoire

A une suspension fortement agitée de cétone dans le méthanol, on ajoute un gros excès (20 à 70 fois) de $NaBH_4$ en plusieurs fois, le cours de la réaction est suivi par CCM. Après hydrolyse, les alcools obtenus sont séparés par chromatographie sur gel de silice.

(a). Réduction de l'essai no. 31.

(1). Le mélange éther de pétrole/éther 92/8 élue: $CH_3COC_{12}Cl_8CHOHCH_3$

(masse 512); F. 80–130°; IR: $\nu(\text{C=O})$ 1715 cm^{-1} , (OH) 3020–3620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.66 (d) et 1.72 (d) (CH_3 en α du OH), 2.57 (s) et 2.62 (s) (CH_3 en α du C=O) 2.4–3 (massif) (OH) disparaît en présence de D_2O ; 5.4–6 (massif) (CH).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 88/12 élue: $\text{C}_{12}\text{Cl}_8(\text{CHOHCH}_3)_2$ (masse 514); F. 90–140°; IR: (OH) 3020–3620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.66 (d) et 1.72 (d) (CH_3), 2.4–3 (massif) (OH) disparaît en présence de D_2O , 5.4–6 (massif) (CH).

(b). Réduction de l'essai no. 33.

(1). Le mélange éther de pétrole/éther 93/7 élue: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COC}_{12}\text{Cl}_8\text{CHOH-}n\text{-C}_3\text{H}_7$ (masse 568); F. 70–80°; IR: $\nu(\text{C=O})$ 1715 cm^{-1} , (OH) 3100–3600 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 0.8–1.2 (massif) (2 CH_3), 1.6–2.3 (massif) (3 CH_2), 2.3–3.2 (massif) (1 CH_2 + 1 OH) diminue en présence de D_2O , 5.2–5.8 (massif) (CH).

(2). Le mélange éther de pétrole/éther 90/10 élue: $\text{C}_{12}\text{Cl}_8(\text{CHOH}n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (masse 570); F. 90–110°; IR: (OH) 3000–3600 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 0.8–1.2 (massif) (CH_3), 1.3–2.4 (massif) (CH_2), 2.7–3.3 (massif) (OH) disparaît en présence de D_2O , 5.3–5.7 (massif) (CH).

(c). Réduction de l'essai no. 39. Par lavage du produit brut à l'éther de pétrole, on obtient: $\text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{CHOHCH}_3$ (masse 504); F. 100–200°; IR (OH) 3020–3620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 1.5–1.9 (m) (CH_3), 2.5–3.1 (massif) (OH) disparaît en présence de D_2O , 5.6–5.9 (massif) (CH). Le spectre de masse révèle la présence d'une impureté de masse 470 contenant 8 atomes de chlore et correspondant à l'alcool $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{HCHOHCH}_3$.

(d). Réduction de l'essai no. 40. Par lavage du produit brut à l'alcool, on obtient: $\text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ (masse 517); F. 138–140°; IR: (OH) 3040–3620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 0.8–1.2 (m) (CH_3), 1.7–2.3 (massif) (CH_2), 2.3–2.7 (massif) (OH) disparaît en présence de D_2O , 5–5.7 (massif) (CH).

(e). Réduction de l'essai no. 44. Par lavage du produit brut à l'éther, on obtient un mélange de $\text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{CHOHC}_6\text{H}_5$ (masse 566) et $\text{C}_{12}\text{Cl}_8\text{HCHOHC}_6\text{H}_5$ (masse 532); F. 60–80°; IR: (OH) 3140–3620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4): 2.7–3.7 (massif) (CH + OH) diminue en présence de D_2O , 7.2–7.5 (m) (aromatiques). La masse révèle la présence de deux cétones sous forme d'impuretés, la monocétone (masse 564) et la monocétone hydrogénée (masse 530).

REMERCIEMENTS

Les spectres de masse ont été effectués par Monsieur Bonnard (Société Ugine-Kuhlmann), ceux de RMN, par Monsieur Bourguignon. Nous les remercions vivement de leur collaboration.

Ce travail a été financièrement supporté par la Société Ugine-Kuhlmann, que nous remercions très vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Binns et H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 1913 et références citées.
- 2 S. C. Watson et J. F. Eastham, *J. Org. Chem.*, 9 (1967) 165.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)