

D.E.S.S. D'INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE
UNIVERSITE LYON 1

NOTE DE SYNTHÈSE

hydrogénolyse de dérivés aliphatiques
halogénés, hydroxylés ou acétylés.

Anne_Marie MALINGE

juin 1985



Je tiens à remercier M. Michel MULHAUSER, Ingénieur de Recherches de la Société Rhône-Poulenc, qui a bien voulu me confier le sujet de la présente note de synthèse.

Je remercie également Madame DALMON, de l'Institut de la Catalyse, et Mademoiselle DUCOLOMB, de l'E.S.C.I.L., pour leur accueil et leurs conseils.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| ● <u>PREMIERE PARTIE : INTRODUCTION ET PRESENTATION DU SUJET</u> | 1 |
| ● <u>DEUXIEME PARTIE : CONDUITE DE LA RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE</u> | 4 |
| I - RECHERCHE MANUELLE | 5 |
| II - INTERROGATION DES BASES DE DONNEES | 6 |
| II-1. Présentation des bases de données | 6 |
| II-2. Difficultés rencontrées dans l'élaboration d'une stratégie de recherche | 7 |
| II-3. Stratégies d'interrogation | 8 |
| III - COMPLEMENT DE RECHERCHE | 9 |
| IV - CONCLUSION | 11 |
| ● <u>TROISIEME PARTIE : SYNTHESE DES DOCUMENTS</u> | 12 |
| A] HALOGENURES ALIPHATIQUES | 13 |
| I - APERCU DES METHODES CHIMIQUES | 14 |
| II - CATALYSE HETEROGENE | 16 |
| II-1. Généralités | 16 |
| II-2. Exemples | 17 |
| II-3. Sélectivité de la réduction d'un chlorure tertiaire par rapport à un primaire | 17 |
| II-4. Hydrogénation sélective de la double liaison d'un chlorure allylique | 19 |
| B] ALCOOLS ET ESTERS ALIPHATIQUES | 20 |
| I - HYDROGENOLYSE DES ALCOOLS ET ESTERS | 20 |
| II - HYDROGENATION DE LA DOUBLE LIAISON DES ALCOOLS ET ESTERS ALLYLIQUES | 21 |
| II-1. Acidité du milieu | 21 |
| II-2. Choix du catalyseur | 22 |
| C] CONCLUSION | 24 |
| ● <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 25 |
| ● <u>ANNEXES</u> | 30 |

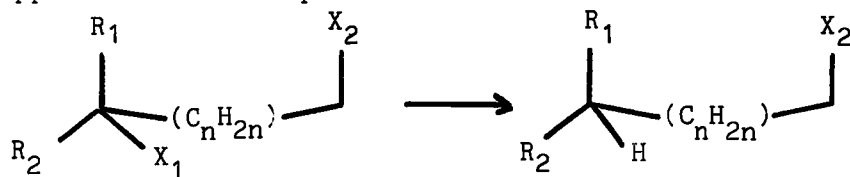
PREMIERE PARTIE :

INTRODUCTION

ET

PRESENTATION DU SUJET

3. Hydrogénolyse sélective d'un dérivé aliphatique tertiaire par rapport à un dérivé primaire :



R_1, R_2 = groupement alkyle, ramifié ou non

X_1, X_2 = Cl, Br, OH, OAc

Aucune méthode n'est exclue au départ, mais les réactions doivent se faire de préférence sous l'action d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique.

Notre étude porte donc sur des réactions, dans lesquelles les produits de départ et d'arrivée ne sont pas définis.

DEUXIEME PARTIE :

CONDUITE DE LA

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I - RECHERCHE MANUELLE

Une première approche de la réaction d'hydrogénolyse a été faite en consultant des manuels généraux de Chimie Organique et des ouvrages trouvés à l'aide du fichier-matière des bibliothèques de l'E.S.C.I.L. et du Campus de la Doua (cf liste en annexe 1), aux concepts suivants :

- . Réduction
- . hydrogénation
- . catalyse hétérogène
- . hydrogénolyse.

Puis nous avons consulté plusieurs collections, disponibles dans ces mêmes bibliothèques. Ces collections, selon des critères propres à chacune d'elles, passent en revue périodiquement une partie de la littérature chimique, analysent et regroupent les publications sélectionnées. Elles sont présentées en annexe 2.

La plus adaptée à notre étude, couramment désignée du nom de son auteur, THEILHEIMER, classe les publications par le type de liaison chimique mise en jeu et le type de réaction décrites. Elle donne, en plus de la référence bibliographique, les réactifs utilisés. Les réactions sont divisées en 4 classes, chacune d'elles étant représentée par un symbole :

- . échange : \updownarrow
- . réarrangement : \curvearrowright
- . élimination : $\uparrow\uparrow$
- . addition : $\downarrow\downarrow$

Les liaisons détruite et formée figurent respectivement à droite et à gauche du symbole. Nous avons donc consulté les chapitres :

- . HC \updownarrow OC
- . HC \updownarrow Hal

Une première synthèse des documents ainsi trouvés a eu pour conséquence de limiter notre recherche à la réduction catalytique par l'hydrogène et d'abandonner les dérivés bromés.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE
VISUALISEE EN FORMAT MAXIMUM

(Base : EUCAS ; Serveur : Télésystèmes-Questel)

N° de la référence, attribué par Chemical Abstracts

-1- 376183 C.Chic-Acs
PI : 078:04E976
IS : 078:07
TI : Total synthesis of racemic PGE1, PGF1.alpha., dihydro-PGE1, and their stereoisomers
AU : Migano H.; Mueller R.A.; Dorn C.R.
FF : G. D. Searle and Co.; Chicago; Ill.
LA : Eng
DT : J
SI : Intra-Sci. Chem. Rep. (ISCRB6); 72; V6(1); P.43-53
CC : SE024-000
IT : - 17066-90-9; 20348-58-7; 28896-13-1; 34402-60-3
KW : review prostaglandin synthesis; PGE prostaglandin synthesis review; PGF prostaglandin synthesis review

R.N

(L.C)

"Key-words"
(L.L.)

"Concept Heading"
(L.C.)

"Text modification"
(L.L.)

(L.L.) : Langage libre

(L.C.) : Langage contrôlé

II - INTERROGATION DES BASES DE DONNEES

II-1. Présentation des bases de données :

Deux bases de données, implantées sur le serveur Télésystèmes-Questel, ont été interrogées :

* PASCAL, base de données multidisciplinaire du C.N.R.S. (cf fiche technique en annexe 3.1), est interrogeable par :

- ◇ Unitermes : ce sont les mots du titre (en anglais ou français, avec une traduction française pour les publications en allemand) et du résumé.
- ◇ Descripteurs (anglais ou français) , répertoriés dans un lexique.

* EUCAS est la base de données de la Société Américaine de Chimie (American Chemical Society) (cf fiche technique en annexe 3.2), qui produit également la revue de références bibliographiques Chemical Abstracts. C'est la plus importante base de données chimiques au plan mondial. EUCAS possède un système d'indexation plus élaboré que PASCAL :

- ◇ A chaque substance chimique est affecté un numéro de registre (registry number ou RN). Les substances citées dans la littérature passée en revue par Chemical Abstracts sont répertoriées dans un index bisannuel, le "Chemical Substance Index", la référence bibliographique qui cite la substance étant repérée par un numéro. C'est le RN, et non la dénomination du composé, qui est interrogeable en ligne, dans le champ "Index Terms" ;
- ◇ les termes d'indexation sont constitués de descripteurs en langage contrôlé ("Concept Headings"), répertoriés dans le "General Subject Index", publié bisannuellement. Le descripteur est suivi d'un complément d'information en langage libre ("text modification") placé entre parenthèses.

La page ci-contre présente un exemple de référence bibliographique visualisée en ligne. La base de données est donc interrogeable par :

- . descripteurs : RN, "Concept Headings" ;
- : unitermes : mots issus du titre, des "text modification" et de mots-clés ("Key-words") qui proviennent d'une indexation rapide des références. Ces mots-clés figurent à la fin des fascicules hebdomadaires de Chemical Abstracts mais ne sont pas repris dans le "General Subject Index".

Un "Index Guide" annuel constitue une aide précieuse à l'interrogation, puisqu'il établit des relations associées entre descripteurs ("see also") et des relations de synonymie : un terme non retenu est renvoyé au descripteur ("see"). Par contre les termes synonymes non retenus ne figurent pas sous un "Concept Heading".

II-2. Difficultés rencontrées dans l'élaboration des stratégies de recherches :

Il n'existe pas jusqu'à présent de bases de données interrogeables par réactions chimiques. S'il est relativement aisé de retrouver un composé organique défini (par son RN dans Chemical Abstracts, par exemple), le rôle de celui-ci est difficile à exprimer avec des mots-clés.

Depuis 1979 la B.D. PASCAL remédie à cette difficulté en accolant aux composés indexés des indicateurs de rôle, au nombre de 4 :

- !ENT : réactif de départ
- !FIN : produit d'arrivée
- !ACT : catalyseur ou inhibiteur
- !SUB : autres : milieu, solvant réactionnel, support ...

Chemical Abstracts affecte à certaines **classes de composés** des qualificateurs ("qualifiers"), eux aussi en langage contrôlé, au nombre de 7 :

- . analysis
- . biological studies
- . occurrence
- . preparation
- . properties
- . reactions
- . uses and miscellaneous

Mais pour qu'un article soit indexé à une classe de composés suivie de son qualificateur, il faut qu'il traite de cette classe en général.

Cela signifie que si, dans une synthèse totale d'un produit, une étape met en jeu un composé particulier déjà connu, le RN de celui-ci figurera dans les termes d'indexation mais pas la réaction elle-même ; tandis que THEILHEIMER (cf annexe 2) découpe chaque étape de la synthèse et indexe le document autant de fois qu'il y a d'étapes. Nous l'avons vérifié à l'aide d'un document (réf. 50) relatant la synthèse d'une prostaglandine et décrivant entre autres la réaction :

EXEMPLE DE REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE PERTINENTE
IMPOSSIBLE A RETROUVER EN LIGNE

Recherche par : MIYANO + /AU et 72 /DP et ORG+ /JT.

-2- 195431 C.Chic-Acs

NO : 077:034022

IS : 077:05

TI : Prostaglandins. V. Synthesis of dl-dihydroprostaglandin E1 and
.DELTA.8(12)-dehydroprostaglandin E1

AU : Miyano M.; Dorn C.R.

AF : G. D. Searle and Co.; Chem. Res. Div.; Chicago; Ill.

LA : Eng

DT : J

SO : J. Org. Chem. (JUCEAH); 72; V37(11); P.1818-23

CO : SEC024-004

IT : - 22896-13-1; 32925-93-2; 32925-94-3; 32946-04-6; 33803-58-6; 3438
4; 34388-96-0; 34388-98-2; 34389-00-9; 34389-01-0; 34389-02-1; 343
03-2; 34407-51-7; 34407-52-8

- 142-61-0; (reaction of, with methyltriphenylphosphonium bromide)

- 603-35-0; (reaction of, with 3-ketooctanoic acid and sulfuryl
chloride)

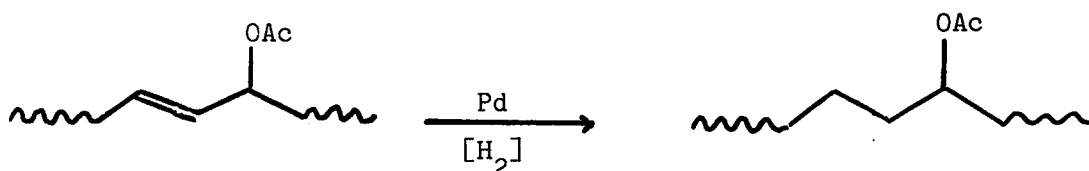
- 1779-49-3; (reaction of, with hexanoyl chloride)

- 7791-25-5; (reaction of, with 3-ketooctanoic acid)

- 13283-91-5; (reaction of, with sulfuryl chloride and
triphenylphosphine)

- Prostaglandins; (E, dihydro)

KW : prostaglandin dihydro



qui constitue un élément de réponse du troisième volet de notre sujet (cf p. 3). Ce document, trouvé par l'intermédiaire de THEILHEIMER, a été visualisé en ligne dans EUCAS (cf page ci-contre). On voit qu'aucun terme d'indexation ne fait allusion à cette réaction.

Donc, en ce qui concerne notre sujet, THEILHEIMER est un outil plus adapté que Chemical Abstracts, ce que l'interrogation d'EUCAS a confirmé.

II-3. Stratégies d'interrogation :

Dans PASCAL, la stratégie de recherche (cf page suivante) a porté uniquement sur les dérivés bromés ou chlorés. Aucun des 42 documents édités en différé n'est pertinent. La plupart traitent de la réduction sélective de polyhalogénures, ou de chlorures de phényle ou de benzyle.

La stratégie de recherche dans EUCAS (cf p.10) est plus globale bien qu'elle ne s'intéresse qu'aux méthodes catalytiques.

. Le premier point de notre sujet (cf p. 2) est exprimé par les mots-clés suivants :

- . ALKYL CHLORIDES
- . ALKYL HALIDES
- . ESTER(S)
- . ALCOHOL(S)
- . HYDROGENOLYSIS
- . DEHYDROHALOGENATION
- . DEHALOGENATION
- . ALKANE(S)
- . HYDROCARBON(S)

Il n'existe pas de descripteurs pour exprimer que les alcools et esters recherchés sont aliphatiques.

STRATEGIE DE RECHERCHE DANS PASCAL

STRATEGIE DE RECHERCHE

ETAPE DE RECHERCHE : 2
COMPOSE ORGANIQUE HALOGENE OU HYDROCARBURE HALOGENE OU DESHALOGENATION

ETAPE DE RECHERCHE : 3
2 ET (BROME OU CHLORE)

ETAPE DE RECHERCHE : 5
3 ET HYDROGENOLYSE

ETAPE DE RECHERCHE : 6
3 ET (HYDROGENATION OU REDUCTION)

ETAPE DE RECHERCHE : 7
5 OU 6

RESULTATS : 42

RESULTATS

Etape 2 : 6 152
Etape 3 : 565
Etape 5 : 4
Etape 6 : 39
Etape 7 : 42

Le deuxième point est traduit par les termes :

- . ALLYLIC HALIDES
- . HALOALKENE(S)
- . REDUCTION
- . REDN
- . HYDROGENATION
- . ALKANE(S)
- . HYDROCARBON(S)

Les concepts d'alcool ou ester allyliques n'existent pas. Si le logiciel d'interrogation QUESTEL avait permis les opérateurs de proximité (disponibles sur ORBIT, DIALOG, MESSENGER, QUESTEL PLUS ...), nous aurions demandé que les termes "allylic" et "alcohol ou ester" apparaissent dans la même phrase d'indexation.

Le troisième point concerne la sélectivité de la réaction d'hydrogénolyse. Cette notion de sélectivité n'existe pas en tant que descripteur. Elle peut par contre être exprimée dans les "text modifications", mais elle est alors englobée dans le concept général d'hydrogénolyse.

Enfin, nous avons croisé les termes indiqués précédemment avec celui de "CATALYST(S)".

Les troncatures limitées (symbole ?) ou illimitées (symbole +) ont été utilisées pour certains termes. Le Tableau de la page 10 rassemble les étapes et les résultats de la stratégie dans les quatre partitions de la base EUCAS et indique le nombre de documents pertinents. Leur faible quantité ne nous a pas surpris, la recherche manuelle ayant montré que l'hydrogénolyse catalytique ne fait plus beaucoup l'objet de recherches en laboratoire depuis plus de 10 ans. Une interrogation dans les bases de données de brevets WPI et WPIL (produites par DERWENT) reste à faire, afin de déterminer si cette méthode a connu des développements industriels.

III - COMPLEMENT DE RECHERCHE

Devant le peu de résultats obtenus par interrogation des bases de données, nous avons poursuivi nos recherches manuellement à l'aide des "General Subject Index" quinquennaux ou décennaux de Chemical Abstracts en remontant dans le temps à partir de 1966 jusqu'en 1947. Nous avons alors

EXTRAIT DE LA RECHERCHE EN LIGNE DANS LA BASE EUCAS :
EXECUTION DE LA STRATEGIE DANS LA PARTITION 77-81
(Serveur Télésystèmes)

BASE EN COURS DE CONNEXION
BASE CONNECTEE: EUCAS77 Vol 86-95
COMMANDE, DU ETAPE DE RECHERCHE 11

?..ex 10

ETAPE DE RECHERCHE 1
ALLYLIC HALIDES DU HALOALKENE?
/BI HALOALKENE?
2 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 55
♦1♦ RESULTAT 69
ETAPE DE RECHERCHE 2
1 ET (HYDROGENATION OU REDUCTION OU REDN)
♦2♦ RESULTAT 7
ETAPE DE RECHERCHE 3
(ALKYL CHLORIDES OU ALKYL HALIDES) ET (ALKANE? OU HYDROCARBON?)
/BI ALKANE?
3 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 7710
/BI HYDROCARBON?
5 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 29888
♦3♦ RESULTAT 103
ETAPE DE RECHERCHE 4
REDN OU RDUCTION OU HYDROGENOLYS+ OU DEHYDROHALOGENATION OU DEHALOGENATION
/BI HYDROGENOLYS+
6 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 3411
♦4♦ RESULTAT 48917
ETAPE DE RECHERCHE 5
REDUCTION
♦5♦ RESULTAT 21809
ETAPE DE RECHERCHE 6
4 OU 5
♦6♦ RESULTAT 54190
ETAPE DE RECHERCHE 7
3 ET 6
♦7♦ RESULTAT 10
ETAPE DE RECHERCHE 8
HYDROGENOLYS+ ET (ESTER? OU ALCOHOL?) ET (ALKANE? OU HYDROCARBON?)
/BI ESTER?
5 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 40222
/BI ALCOHOL?
3 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 16962
/BI HYDROGENOLYS+
6 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 3411
/BI ALKANE?
3 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 7710
/BI HYDROCARBON?
5 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 29888
♦8♦ RESULTAT 9
ETAPE DE RECHERCHE 9
2 OU 7 OU 8
♦9♦ RESULTAT 26
ETAPE DE RECHERCHE 10
9 ET CATALYST?
/BI CATALYST?
8 TERME(S) RETENU(S) - RESULTAT 62223
♦10♦ RESULTAT 8
COMMANDE, DU ETAPE DE RECHERCHE 11

?..vi

STRATEGIE DE RECHERCHE ET RESULTATS DANS EUCAS

| n° étape | E T A P E | EUCAS82 | EUCAS77 | EUCAS72 | EUCAS67 |
|-------------|---|---------|---------|---------|---------|
| 1 | ALLYLIC HALIDES OU HALOALKENE? | 69 | 55 | 51 | 19 |
| 2 | 1 ET (HYDROGENATION OU REDUCTION OU REDN) | 14 | 7 | 6 | 0 |
| 3 | (ALKYL CHLORIDES OU ALKYL HALIDES) ET (ALKANE? OU HYDROCARBON?) | 75 | 103 | 105 | 54 |
| 4 | REDN OU REDUCTION OU HYDROGENOLYS+ OU DEHYDROHALOGENATION OU DEHALOGENATION | 41 127 | 54 190 | 34 769 | 17 600 |
| 5 | 3 ET 4 | 11 | 10 | 6 | 4 |
| 6 | HYDROGENOLYS+ ET (ESTER? OU ALCOHOL?) ET (ALKANE? OU HYDROCARBON?) | 5 | 9 | 3 | 4 |
| 7 | 2 OU 5 OU 6 | 27 | 26 | 15 | 8 |
| 8 | 7 ET CATALYST? | 9 | 8 | 6 | 4 |
| | DOCUMENTS PERTINENTS (ETAPE 8) | 1 | 2 | 0 | 1 |

DIFFERENCES ENTRE L'INDEXATION
AVANT ET APRES 1967
CONCERNANT L'HYDROGENOLYSE

- . Signe > : terme introduit en 1967
- . Signe < : terme disparu en 1967
- . Signe = : terme utilisé avant et après 1967

- . En caractères majuscules : "Concept Heading"
- . Entre parenthèses : "text modifications"

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| . ALCOHOL, reactions | : | > |
| . ALLYLIC ALCOHOLS | : | < |
| . ALKYL HALIDES | : | = |
| . ALKYL CHLORIDES | : | = |
| . HALIDES (hydrogenolysis of) | : | < |
| . HALOGENS* (removal of) | : | < |
| . HALOGEN COMPOUNDS (removal of) | : | < |
| . HALOALKANES | : | < |
| . ALLYL HALIDES | : | < |
| . HALOALKENE | : | < |
| . ALCOHOLS (hydrogenation of) | : | < |
| . ALLYLIC HALIDES** | : | > |

* à partir de 1967, ce concept est réservé à l'étude des halogènes purs
(I₂, Br₂, Cl₂, F₂)

** à partir de 1972.

remarqué une nette différence entre les indexages effectués avant et après 1967. L'indexation après 1967 est plus rigoureuse ; certains concepts voisins ont été regroupés dans un seul descripteur. La liste ci-contre établit une comparaison des termes d'indexation ("concept heading" et "text modifications") en rapport avec notre sujet avant et après 1967. A titre d'exemple, avant 1967 le terme "hydrogenation" était employé indifféremment pour la réduction d'une double liaison ou l'hydrogénolyse d'un halogénure.

IV - CONCLUSION

En conclusion, l'interrogation des bases de données comme moyen de recherche bibliographique est insuffisante dans le cas de notre sujet, pour les deux raisons suivantes :

- . les bases de données chimiques ne permettent pas de sélectionner à travers les publications une réaction donnée, indépendamment des réactifs et des produits ;
- . notre recherche a porté sur une réaction qui a été bien étudiée jusque dans les années 60. Or la plupart des bases de données ont été implantées après cette date.

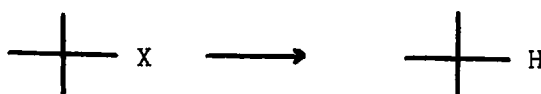
Nos principales sources ont donc été : la collection THEILHEIMER, la recherche manuelle dans Chemical Abstracts antérieure à l'implantation de la base de données, et les références bibliographiques citées dans les documents pertinents trouvés par les moyens ci-dessus.

TROISIEME PARTIE :

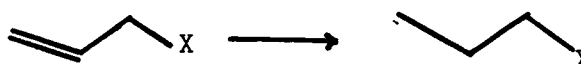
SYNTHESE DES DOCUMENTS

Le sujet de notre recherche bibliographique et son évolution ayant été exposés précédemment, nous le rappelons brièvement :

1. Recherche de méthodes pour effectuer la réaction :



2. Hydrogénation sélective de la double liaison d'un dérivé allylique :



3. Hydrogénolyse sélective d'un dérivé aliphatique RX tertiaire par rapport à un primaire.

Dans les trois cas, X = Cl, Br, OAc ou OH. La réaction doit se faire de préférence sous l'action d'hydrogène en catalyse hétérogène. Une attention particulière est donnée aux dérivés chlorés et acétylés.

Dans une première partie nous nous intéresserons aux dérivés halogénés. Nous exposerons d'abord brièvement les principales méthodes d'hydrogénolyse, puis nous nous limiterons aux réductions par l'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique.

La deuxième partie sera consacrée aux alcools et aux esters.

A) HALOGENURES ALIPHATIQUES

Les méthodes de réduction des halogénures d'alkyle peuvent être divisées en deux catégories :

1. Méthodes chimiques,
2. Méthodes catalytiques.

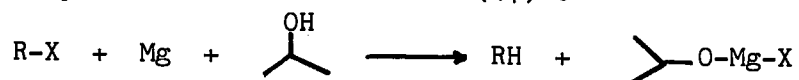
I - APERCU DES METHODES CHIMIQUES

Les réducteurs chimiques les plus répandus sont :

◊ Les hydrures métalliques (cf Tableau I p. 15).

Leur liste et les références correspondantes ne sont pas exhaustives. En effet, de nombreuses recherches portent actuellement sur des hydrures de plus en plus sélectifs, utiles quand la molécule est porteuse de nombreuses autres fonctions, ce qui dépasse le cadre de notre sujet. Nous n'avons retenu que les hydrures les plus décrits dans la littérature. Il est à noter que les halogénures allyliques sont très facilement réduits en alcènes par tous ces hydrures.

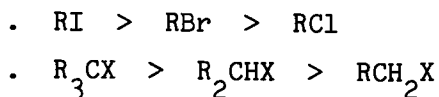
◊ Une autre méthode chimique très répandue est la réduction par les métaux dissous. La plus ancienne est le passage par un magnésien, qui est ensuite hydrolysé. En additionnant au magnésien un alcool, on peut obtenir l'alcane directement par la réaction suivante (17) :



Le métal peut être aussi du sodium, du potassium ou du lithium, dissous dans l'ammoniaque (18)(19)(20). Mais on obtient souvent un mélange de produits (alcane, alcène, alkylamine, bialkyle), plusieurs réactions étant mises en jeu en même temps.


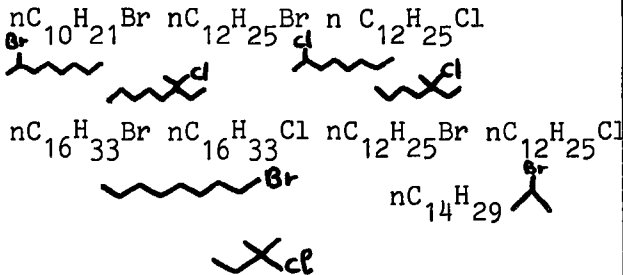
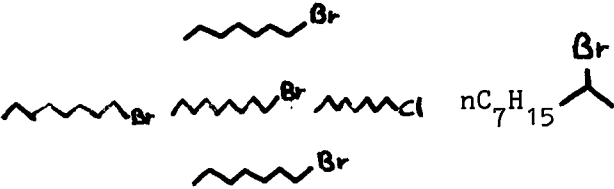
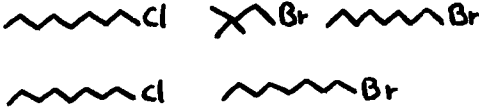
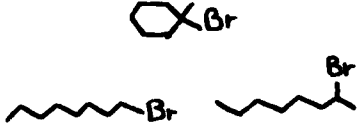
◊ Les sels de chrome(II) sont depuis très longtemps connus en tant qu'agents réducteurs. Les plus couramment utilisés pour l'hydrogénolyse des halogénures d'alkyle sont CrCl_2 et CrSO_4 (21).

La réactivité décroît dans l'ordre (22) :



Malgré leur faible réactivité, les chlorures primaires sont hydrogénolysables par des complexes Cr(II)-éthylènediamine.

TABLEAU I : REDUCTION PAR LES HYDRURES METALLIQUES

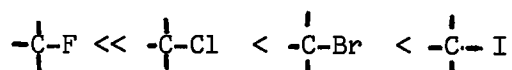
| Réducteurs | Observations Ordres de réactivité | Exemples (n = chaîne linéaire) | références |
|---|--|---|---------------------------------|
| LiAlH_4 | $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ $\text{RCH}_2\text{X} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{R}_3\text{CX}$ |  | (1)(2)(3) (4) |
| NaBH_4 | Plus grande sélectivité vis à vis d'autres groupements fonctionnels. Ne réduit pas directement les halogénures tertiaires : passage par un alcène, hydroboration de celui-ci, et traitement acide pour former l'alcane Même ordre de réactivité que LiAlH_4 |  | (5) (6) (7) (8) (9) |
| Alkoxydes d'aluminium. $\text{LiHAL}(\text{OMe})_3 + \text{CuI}$ $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2\text{Na}$ (ou Red-Al) | Conditions de réactions assez dures pour avoir de bons rendements Meilleurs rendements Soluble dans beaucoup de solvants organiques |  | (10) (11) (12) |
| LiEt_3BH (superhydrure) $\text{K}(\text{sC}_4\text{H}_9)_3\text{BH} + \text{CuI}$ | $\text{RCH}_2\text{X} > \text{R}_2\text{CHX}$. Les halogénures tertiaires donnent des alcènes. $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ |  | (13) (14) |
| hydrures stanneux $\phi_3\text{SnH}$ ou Bu_3SnH | Mécanisme radicalaire $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ $\text{RCH}_2\text{X} < \text{R}_2\text{CHX} < \text{R}_3\text{CX}$ |  | (15) (16) |

II - CATALYSE HETEROGENE

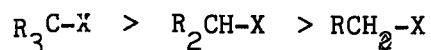
II-1. Généralités :

La réduction catalytique en phase hétérogène des halogénures aliphatiques a été décrite pour la première fois par BUSCH et STOVE en 1916 (24). L'halogénure est réduit en présence d'hydrogène à pression et température ordinaires, dans une solution de potasse alcoolique, le catalyseur étant du palladium déposé sur du carbonate de calcium. D'autres catalyseurs sur d'autres supports ont été utilisés par la suite, mais les recherches portent principalement sur des halogénures activés, du type vinyle, allyle, phényle ou benzyle, ou porteurs d'un groupement attracteur en α .

La facilité d'hydrogénéolyse des hydrocarbures aliphatiques croît avec la diminution de l'énergie de dissociation de la liaison C-X, c'est à dire dans l'ordre :



Il est communément admis que la réactivité diminue dans le sens :



En réalité, si la différence de réactivité est nette entre un halogénure primaire et un tertiaire, elle l'est beaucoup moins entre un secondaire et un primaire.

Le rendement en alcanes est fonction de nombreux paramètres ; température, pression, catalyseur, méthode de préparation de celui-ci, solvant réactionnel etc...

a) Catalyseur :

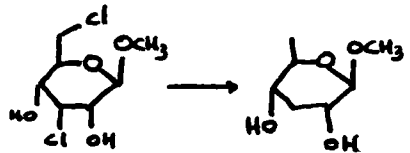
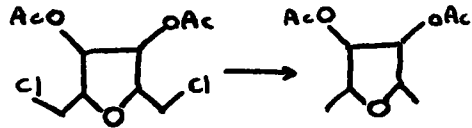
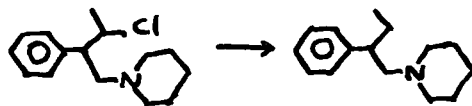
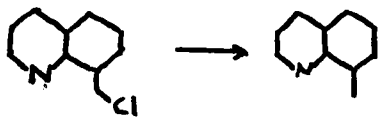
Sont envisageables :

- . Ni Raney (25)(26)(27)
- . Pd (28)
- . Rh (29)

Avec le nickel de Raney les quantités de catalyseur nécessaires peuvent être très importantes. En effet, l'halogénure empoisonne le nickel (30) ; l'empoisonnement dépend :

- . de la longueur de la chaîne aliphatique. II est faible entre 4 et 6 atomes de carbone.

TABLEAU II : HYDROGENOLYSE DES CHLORURES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

| Réaction | Catalyseur et % en poids du substrat | Base | T(°C) | P(atm) | durée | Rendement | Observations | Réf. |
|---|---|-------------------|---------------|---------------|---------|-----------|------------------------------------|------|
|  | Ni \approx 30 % | KOH | - | - | 2 jours | 86 % | Les OH sont intacts | 25 |
|  | Ni \approx 50 % | EtNH ₂ | 100 | \approx 150 | 18 h | 73 % | Les OAc sont intacts | 26 |
|  | Ni | | - | \approx 3 | 18 h | 25 % | La pipéridine joue le rôle de base | 27 |
|  | Pd/BaSO ₄ \approx 300 % | | ambi- ante | 1 | 3 h | 96 % | | 28 |

Le signe "-" indique que l'élément du mode opératoire concerné n'est pas mentionné dans la littérature.

- . Du type d'halogénure. Il est plus important pour un dérivé tertiaire que pour un primaire.

D'après RYLANDER (31, P. 407), les facteurs suivants peuvent également jouer sur l'hydrogénolyse :

- . la quantité de catalyseur ;
- . des phénomènes de synergie avec un mélange de catalyseurs;

b) Base :



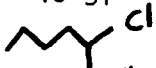

Il n'est pas certain que l'unique rôle de la base soit de neutraliser l'acide libéré. Mais son choix n'est pas vraiment déterminant (31, p. 407). La base la plus couramment utilisée est l'hydroxyde de potassium. Elle est le plus souvent additionnée en quantité stoechiométrique. Par contre, si l'on veut réduire une insaturation sans toucher au chlorure, on opère en milieu acide ou neutre (32, p. 481)(29).

II-2. Exemples :

Des exemples de réduction de chlorures primaires ou secondaires sont donnés dans le tableau II. Ce sont tous des composés cycliques porteurs d'hétéro-atomes. Pour la période couverte par notre recherche bibliographique (postérieure à 1947), aucune référence décrivant des hydrogénolyses d'halogénures primaires ou secondaires dont le reste hydrocarboné soit acyclique n'a été trouvée. On constate que les quantités de catalyseur sont très importantes et les réactions longues.

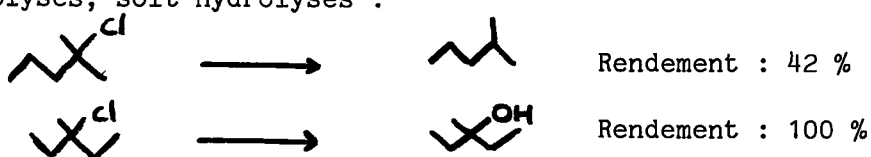
II-3. Sélectivité de la réduction d'un halogénure tertiaire par rapport à un primaire :

La référence 33 est la plus exhaustive sur la question. Sur Nickel de Raney (en quantité supérieure à 200 % en poids de la molécule à réduire), dans le méthanol, à pression et température ambiantes et en présence de KOH (quantité stoechiométrique), les chlorures primaires et secondaires suivants ne donnent pas d'alcanes :

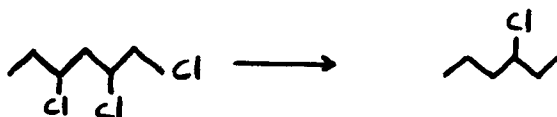
| Halogénure | Temps de réaction (heures) |
|---|----------------------------|
|  | 2 |
|  | 17 |
| $nC_{12}H_{23}Cl$ | 10 |
| $nC_{18}H_{37}Cl$ | 4 |
|  | 12 |
|  | 10 |

mais on observe des produits d'hydrolyse en quantité allant de 2 à 8 % par rapport à l'halogénure.

Par contre dans les mêmes conditions, les chlorures tertiaires sont soit hydrogénéolysés, soit hydrolysés :






On observe des phénomènes d'activation dès que la molécule porte plusieurs atomes de chlore. Si ceux-ci sont au nombre de trois, même les chlorures primaires peuvent être hydrogénéolysés :



Dans les conditions de la réaction, les chlorures allyliques sont réduits en alcanes.

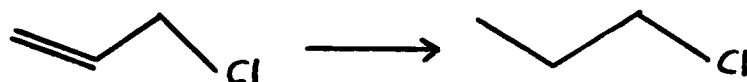
La référence 29 montre qu'un catalyseur au rhodium supporté sur charbon hydrogénélyse au bout de 3 heures un chlorure tertiaire (température : 100°C), mais ni un primaire, ni un secondaire :

| Halogénure | P_{H_2} (atm.) | Rendement en % HCl |
|---|---------------------|-----------------------|
|  | 26 | 0 |
|  | 57 | 0 |
|  | 70 | 73,4 |

II-4. Hydrogénation sélective de la double liaison d'un chlorure allylique :

Du fait de la grande mobilité d'un chlorure allylique, l'hydrogénélyse est beaucoup plus rapide que l'hydrogénation de la double liaison (32, p. 446) ; pour minimiser la première, le platine ou le rhodium sont préférables au palladium ou au nickel, ainsi qu'un milieu neutre et un solvant non polaire.

La réaction (29) :



effectuée dans les conditions suivantes :

- . Température : 100°C
- . Pression : 40 atm
- . catalyseur : Rh/Al₂O₃ à 10 % en poids du chlorure
- . solvant : cyclohexane
- . Temps de réaction : 15 mn

donne un rendement en chloropropane de 42 %.

Ces conditions opératoires ont été déterminées après l'étude de nombreux paramètres :

- . catalyseur (ruthénium, rhodium, palladium)
- . support catalytique (alumine ou charbon)
- . solvant (dichloro-1,3 propane, cyclohexane, ether, ethanol, acide acétique)
- . concentration initiale en oléfine et quantité de catalyseur.

B) ALCOOLS ET ESTERS ALIPHATIQUES

I - HYDROGENOLYSE DES ALCOOLS ET DES ESTERS

La réduction catalytique des alcools ou des esters d'alkyle n'est plus actuellement utilisée pour la préparation d'alcanes*. En effet, parce que cette méthode demande des conditions de température et de pression élevées (34), de nombreuses réactions peuvent se produire.

I-1. Hydrogénolyse des alcools :

Trois types de réactions sont en compétition :

- . Isomérisation de squelette (35)(36) ;
- . déhydroxyméthylation (dans le cas des alcools primaires)(36)(37)(38) :

$$\text{RCH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{RH} + \text{CH}_4$$
- . formation d'ethers (36) : $2 \text{ROH} \rightarrow \text{ROR}$

La réaction passe probablement par la déshydratation de l'alcool suivie d'une hydrogénation de l'oléfine formée, car les alcools tertiaires sont hydrogénolysés plus vite que les primaires (39). Quand la déshydratation n'est pas possible, comme c'est le cas pour un carbone tétrasubstitué en α de celui porteur de la fonction hydroxyle ($\text{R}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$), l'hydrogénolyse s'accompagne généralement d'une isomérisation de squelette (37) (un seul auteur (40) mentionne la réduction d'un alcool ne pouvant être déshydraté, sans accompagnement d'isomérisation).

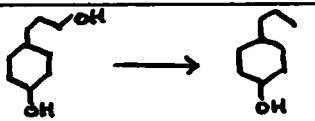
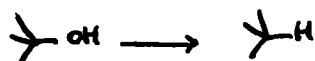
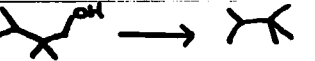
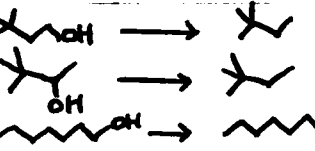
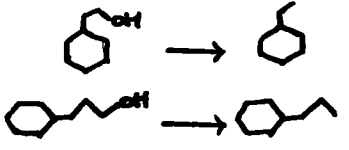
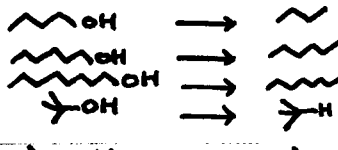
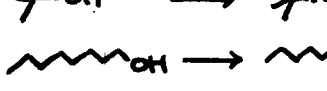
C'est pourquoi la réaction a lieu dans des conditions acides, soit :

- . par addition d'un acide protonique (F_3COOH) (39) ;
- . par combinaison d'un catalyseur acide (alumine) avec un catalyseur d'hydrogénation : pentaoxyde de vanadium (38) ou nickel de Raney (35) ;

Selon certains auteurs, la présence de soufre dans le milieu augmente le taux d'hydrogénolyse et diminue les risques d'isomérisation. Il peut être présent :
 ; soit dans le catalyseur (sulfure de tungstène) (41) ;
 . soit comme additif (thiophène) (37).

* En ce qui concerne les alcools, la méthode la plus courante est le passage par un tosylate ou un mésylate, suivi d'une réduction par un hydrure.

TABLEAU III : HYDROGENOLYSE DES ALCOOLS ALIPHATIQUES

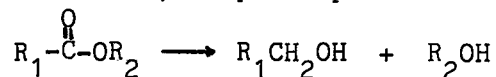
| Réaction | Catalyseur Solvant | T (°C) | P (atm) | Durée (heures) | Rendement | Référence |
|---|---|--------------------|------------|-------------------|-------------------|-----------|
|  | 2CuO-Cr ₂ O ₃ dans le dioxanne | 250 | 350 | 16 | 49 % | 42 |
|  | PtO dans CF ₃ COOH | 23 | 1 | 1 | - | 39 |
|  | Co/Al ₂ O ₃ | 300 | 1 000 | 18 | 36 % | 40 |
|  | Ni/Al ₂ O ₃ | 210-225 | 100 | 3-4 | 35 % 49 % - | 35 |
|  | Ni/kieselguhr + thiophène Ni Raney Ni/kieselguhr Ni précipité | 330 300 | 100 100 | 3 3 | 100 % 100 % | 37 |
|  | V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ | - | 40 | - | 68 % | 38 |
|  | WS ₂ | 320-330 340-350 | 76 92 | 0,5 0,5 | 63 % 95,8 % | 41 |
| $C_{16}H_{33}OH \rightarrow C_{16}H_{34}$ | | 340-350 | 120 | 0,5 | 93,4 % | |

Le signe "-" indique que l'élément du mode opératoire concerné n'est pas mentionné dans la publication.

Le Tableau III présente les conditions opératoires de plusieurs expériences d'hydrogénolyse.

I-2. Hydrogénolyse des esters :

Du point de vue industriel, l'obtention d'alcanes est considérée comme une réaction secondaire, la principale étant l'obtention d'alcools (43) :



Le passage de l'ester à l'alcanes peut :

- . soit transiter par un alcool, celui-ci étant ensuite hydrogéné ;
- . soit, dans le cas d'esters d'alcools secondaires ou tertiaires, passer par une oléfine, par élimination d'une molécule d'acide (44) ;
- . soit résulter d'un clivage direct de la liaison C-O. Des expériences cinétiques (45)(46) effectuées en phase gazeuse avec des esters d'alcools primaires (pour diminuer les risques de passage par une oléfine) sur du rhodium (à 300°C, pression atmosphérique) ont montré que, dans de telles conditions, la réactivité de l'ester croît avec la masse molaire des parties acyle et alcoyle.

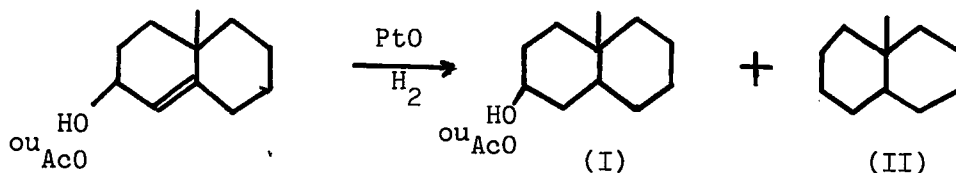
II - HYDROGENATION DE LA DOUBLE LIAISON DES ALCOOLS ET ESTERS ALLYLIQUES

Comme dans le cas des chlorures allyliques, la présence de la double liaison en α de l'alcool ou de l'ester augmente très fortement la réactivité de ceux-ci vis à vis de l'hydrogénolyse. En règle générale celle-ci précède l'hydrogénation de la double liaison mais la compétition entre les deux réactions dépend de : (47)(48)

- . l'acidité du milieu
- . catalyseur (Pd, Pt, Rh, Ni)
- . accessibilité de la double liaison

II-1. Acidité du milieu :

Dans la réaction suivante (49) :



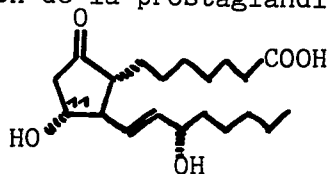
les pourcentages des produits (I) et (II) sont fonction de la présence d'acide dans le milieu.

Que ce soit avec le dérivé acétylé ou hydroxylé, l'addition d'un acide faible (CH_3COOH) augmente la proportion de (I) par rapport à la même réaction sans acide. L'addition d'un acide fort au contraire diminue fortement la proportion de (I) obtenu.

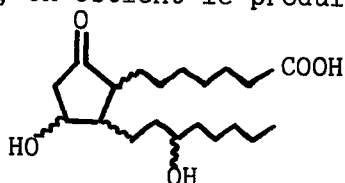
On remarque que l'on obtient plus de produit hydrogéné avec le dérivé acétylé qu'avec l'alcool, ce qui est en accord avec l'ordre de réactivité de ces deux fonctions vis à vis de l'hydrogénolyse.

II-2. Choix du catalyseur :

La réduction de la prostaglandine (50) :



a été étudiée. Avec du palladium déposé sur charbon il se produit l'hydrogénolyse du groupement hydroxyle en position 11. Par contre avec du rhodium sur alumine (30 % en poids de la prostaglandine), à température ambiante, sous une pression en hydrogène de l'ordre de 4 atmosphères, dans le méthanol en présence d'acide acétique, on obtient le produit d'hydrogénation :



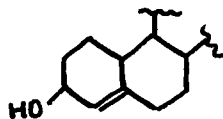
(rendement non précisé).

Dans une autre publication (51), le palladium déposé sur charbon n'a pas donné lieu à l'hydrogénolyse dans la réaction suivante :



A pression et température ambiantes dans l'éthanol absolu, le rendement est de 71 %.

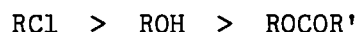
Le rapport hydrogénéolyse/hydrogénation peut dépendre de l'origine du catalyseur. Lors de l'hydrogénation du composé :



conduite sur oxyde de platine dans l'éthanol, le pourcentage d'hydrogénéolyse augmente avec le taux d'impureté en sodium contenue dans le catalyseur (52).

C) CONCLUSION

L'hydrogénolyse des chlorures, alcools ou esters d'alkyle en catalyse hétérogène n'est plus une méthode de préparation d'alcane couramment employée en laboratoire du fait de leur faible réactivité. Celle-ci décroît dans l'ordre :



Dans les trois cas, les dérivés tertiaires sont plus facilement réductibles que les primaires.

En ce qui concerne les dérivés allyliques, le rapport hydrogénation/hydrogénolyse décroît dans l'ordre inverse :



Pour les trois types de composés, le rhodium semble le catalyseur le plus prometteur.

Les références 29, 33, 49 et 50 apportent les éléments de réponse les plus solides pour notre étude en catalyse hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) "The hydrogenolysis of organic halides"
A.R. PINDER, *Synthesis* 425-452 (1980).
- (2) "Forty years of hydride reduction"
H.C. BROWN et S. KRISHNAMURTHY, *Tetrahedron* 35 567-607 (1979).
- (3) Dans Organic Reactions, de R. ADAMS. Ed. Wiley, New-York, 1951.
Vol. 6, Chap. 10 : "The reductions by LiAlH₄", par W.C. BROWN, pp.469-509.
- (4) "selective reductions. The fast reaction of lithium aluminium hydride with alkyl halides in the tetrahydrofuran. A reappraisal of the scope of the reactions"
S. KRISHNAMURTHY et H.C. BROWN, *J. Org. Chem.* 47 276-280 (1982).
- (5) "Sodium borohydride in dimethylsulfoxide or sulfolane. Convenient systems for selective reductions of primary, secondary and certain tertiary halides and tosylates"
R.O. HUTCHINS, D. HOKE et coll. *Tetrahedr. Lett.* 3495-3498 (1969).
- (6) "Nucleophilic borohydrides : selective reductive displacement of halides, sulfonate esters, tertiary amines, and N,N-disulfonimides with borohydride reagents in polar aprotic solvents"
R.O HUTCHINS et D.K. KANDASAMY, *J. Org. Chem.* 43 2259-2267 (1978).
- (7) "Reduction of tertiary halides to hydrocarbons with sodium borohydride in sulfolane"
R.O. HUTCHINS, R.J. BERTSCH et coll., *J. Org. Chem.* 36 1568-1569 (1971).
- (8) "Sodium borohydride reductions under phase-transfer conditions : conversion of halides and sulfonate esters to alkanes"
F. ROLLA, *J. Org. Chem.* 46 3909-3911 (1981).
- (9) "Selective reductions. XI- The reaction of sodium borohydride with alkyl halides under solvolytic conditions. Borohydride as a convenient trap for carbonium ions"
H.M. BELL et H.C. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.* 88 1473-1477 (1966).
- (10) "Reduction of organic compounds by alkoxyaluminumhydrides"
J. MALEK et M. CERNY, *Synthesis* 217-234 (1972).

- (11) "Reductive removal of halo and mesyloxy groups with a copper(I) complex"
H.C. BROWN, T. HAMAOKA et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 95 6452-6457 (1973).
- (12) "Properties of sodium-bis-(2-methoxyethoxy) aluminium hydride.
I- Reduction of some organic functional groups"
V. BAZANT, M. CAPKA et coll., *Tetrahedr. Lett.* 3303-3306 (1968).
- (13) "Lithium triethylborohydride. An exceptionnally powerful nucleophile in displacement reactions with organic halides"
H.C. BROWN et S. KRISHNAMURTHY, *J. Am. Chem. Soc.* 95 1669-1671 (1973).
- (14) "A novel copper-containing hydrides species and its application to the reduction of organic substances"
T. YOSHIDA et E.I. NEGISHI, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 762-763 (1974).
- (15) "Reduction of organic compounds by organotin hydrides"
H.G. KUIVILA, *Synthesis* 499-503 (1970).
- (16) "Reduction of alkyl halides by organotin hydrides"
H.G. KUIVILA et L. W. MENAPACE, *J. Org. Chem.* 28 2165-2167 (1963).
- (17) "A convenient new method of the reduction of organic halides"
D. BRYCE-SMITH, B.J. WAKEFIELD et coll., *Proc. Chem. Soc.* 219 (1963).
- (18) "Reactions of solutions of metals in liquid ammonia"
W.C. FERNELIUS et G.W. WATT, *Chem. Rev.* 20 196-258 (1937).
- (19) "Reactions of organic and organometallic compounds with solutions of metals in liquid ammonia"
G.W. WATT, *Chem. Rev.* 46 317-379 (1950).
- (20) "Reactions of aliphatic halides with solutions of alkali metals in liquid ammonia. I- Experiments with alkyl halides"
A. BEVERLOO, M.C. DIELEMAN et coll. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 81 1033-1052 (1962).
- (21) "Applications of chromium(II) salts in preparative organic chemistry"
J.R. HANSON, *Synthesis* 1-8 (1974).
- (22) "The cleavage of bonds by low valent transition metal ions. The homogeneous reduction of alkyl halides by chromous sulfate"
C.E. CASTRO et W.C. KRAY, *J. Am. Chem. Soc.* 85 2768-2773 (1963).

- (23) "Facile reduction of alkyl halides with chromium(II) complexes. Alkylchromium species as intermediates".
J.K. KOCHI, et P.E. MOCADLO, *J. Am. Chem. Soc.* 88 4094-4096 (1966).
- (24) "Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels Katalytischer Reduktion"
M. BUSCH et H. STOVE, *Berische* 49 1063-1071 (1916).
- (25) "Synthesis of Paratose (3,6-dideoxy-D-ribo-hexose) and Tyvelose (3,6-dideoxy-D-arabino-hexose)"
E.H. WILLIAMS, W.A. SZAREK et coll. *Can. J. Chem.* 49 796-799 (1971).
- (26) "The detosylation of 1,4:3,6-dianhydrohexitol ditosylates and syntheses of 1,4:2,5:3,6-trianhydro-D-mannitol"
A.C. COPE et T.Y. SHEN, *J. Am. Chem. Soc.* 78 5912-5916 (1956).
- (27) "α-phenylethylamines by use of the Mannich reactions"
C.F. HUEBNER et H.A. TROXELL, *J. Org. Chem.* 18 376-739 (1953).
- (28) "Syntheses in the allo-lupinane series. VI- Catalytic hydrogenation of γ-(2-pyridyl) ketones"
J. PITHA et I. ERNEST, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 2632-2635 (1959).
- (29) "Selective hydrogenation of haloalkenes to haloalkanes using rhodium catalysts"
G.E. HAM et W.P. COKER, *J. Org. Chem.* 29 194-199 (1964).
- (30) "Some factors influencing the activity of Raney Nickel catalysts. III-The poisoning of Raney Nickel by halogen compounds"
J.N. PATTISON et E.F. DEGERING, *J. Am. Chem. Soc.* 73 611-613 (1951).
- (31) Dans Catalytic hydrogenation over platinum metals, par P.N. RYLANDER. Ed. Academic Press, New-York, 1967. Chapitre 24 : "Catalytic dehalogenation", pp. 405-413.
- (32) Dans Practical catalytic hydrogenation, par M. FREFEILDER. Ed. Wiley Interscience, New-York, 1971; Chapitre 20 : "Dehalogenation"; pp. 446-493.
- (33) "Die hydrierte Dehalogenierung aliphatischer Halogenverbindungen mit Raney-Nickel und Alkali"
L. HORNER, L. SCHLAFER et coll., *Chem. Ber.* 92 1700-1705 (1959).

- (34) Idem Réf. 32. Chapitre 22 : "Hydrogenolyses of alcohols, ethers, acetals, and ketals", pp.509-519.
- (35) "Study in the terpene series. X- Isomerisation accompanying hydrogenolysis of alcohols"
V.N. IPATIEFF, W.W. THOMPSON et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 73 553-555 (1951).
- (36) "Hydrogenolysis. I- Nickel-Kieselghur as catalyst for the conversion of alcohols to ethers and hydrocarbons"
H. PINES et P. STEINGASZNER, *J. Catal.* 10 60-68 (1968).
- (37) "Specificity of nickel catalysts. Effect of organic additives upon the reductive dehydroxymethylation and dehydroxylation of primary alcohols"
H. PINES, M. SHAMAIENGAR et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 77 5099-5103 (1955).
- (38) "The hydrogenolysis of aliphatic alcohols"
V.I. KOMAREWSKY, C.F. PRICE et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 69 238-239 (1947).
- (39) "Solvents of low nucleophilicity. V- Platinum-catalyzed hydrogenation of ketones, tertiary alcohols and esters, and tosylates in acidic solvents including trifluoroacetic acid"
P.E. PETERSON et C. CASEY, *J. Org. Chem.* 29 2325-2330 (1964).
- (40) "Hydrogenolysis of 2,2,3-trimethyl-1-butanol"
T.A. FORD, H.W. JACOBSON et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 70 3793-3795 (1948).
- (41) "Preparation of pure hydrocarbons by hydrogenation of tungstene disulphide. I- Hydrogenation of alcohols, ketones, esters and acid anhydrides"
S. LANDA et J. MOSTELKY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 20 430-435 (1955).
- (42) "Studies on lignin and related compounds. LX- Hydrogenation studies on Maple ethanolysis products (Part 1)"
L.M. COOKE, J. Mac CARTHY et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 63 3052-3056 (1941).
- (43) "Supported rhodium catalysts : preparation, characterization and catalytic activity for ester hydrogenolysis"
C. TRAVERS, J.P. BOURNONVILLE et coll., *J. Mol. Catal.* 25 327-336 (1984).
- (44) "Decomposition of sec-butyl acetate on charcoal"
P.J. PETIT et R.B. ANDERSON, *Can. J. Chem. Eng.* 48 196-199 (1970).
- (45) "A kinetics of hydrogenolysis of aliphatic esters on rhodium"
M. ZDRAZIL et M. DRAUS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 39 1488-1493 (1974).

- (46) "Structure-reactivity dependence in hydrogenolysis of esters on rhodium"
M. ZDRAZIL et M. KRAUS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 39 3515-3521 (1974).
- (47) Idem Réf. 32. Chapitre 28 : "Hydrogenolysis of allylic O- and N-systems"
pp. 390-397.
- (48) Idem Réf. 31. Chapitre 25 : "Miscellaneous hydrogenolyses", pp. 433-502.
- (49) "Steroids. Part XIII- Catalytic hydrogenation of 3 α - and 3 β substituted Δ -steroids"
C.W. SHOPPEE, B.D. AGASHE et coll., *J. Chem. Soc.* 5 3107-3112 (1957).
- (50) "Prostaglandins. V- Synthesis of dl-dihydroprostaglandin E₁ and Δ -dehydroprostaglandin E₁"
M. MIYANO et C.R. DORN, *J. Org. Chem.* 37 1818-1823 (1972).
- (51) "Reactions of aliphatic halides with solutions of alkali metals in liquid ammonia"
P.E. VERKADE, K.S. de VRIES et coll., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 367-375 (1964).
- (52) "Aspects of stereochemistry. Part XV- Catalytic hydrogenation of cyclic allylic alcohols in the presence of sodium nitrile"
M.C. DART et H.B. HENBEST, *J. Chem. Soc.* 8 3563-3570 (1960).

ANNEXES

ANNEXE 1

- . Chimie Organique, par N.L. ALLINGER, M.P. CAVA, Don C. De JONGH, C.R. JOHNSON. Edition Ediscience, Mac Graw Hill, Paris, 1975.
- . Chimie Organique, par D.J. CRAM et G.S. HAMMOND. Editions Gauthier-Villars, Paris, 1965.
- . Chimie Organique Moderne, par J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO. Editions Ediscience, Paris, 1968.
- . Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses, par P.N. RYLANDER, Editions Academic Press, New-York, 1979.
- . Reduction with complex metal hydrides, par N.G. GAYLORD, Editions Interscience, New-York, 1956.
- . Catalysis by metals, par G.C. BOND, Editions Academic Press, Londres, 1962.
- . The Chemistry of Carbon-Halogen Bonds, par J. CASANOVA et L. EBERSON. (Collection "The Chemistry of functional groups", dirigée par S. PATAI). Editions John Wiley and Sons, Chichester, New-York, 1973.
- . Volume V/1a : Alkane - Cycloalkane (Collection "Methoden der Organische Chemie, Houben-Weil", dirigée par F. ASINGER et H.H. VOGEL). Editions Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.

| Référence de la collection * | Début | Périodicité | Nombre moyen de références citées par volume | Nombre et origine des revues dépouillées | Contenu | Mode d'accès ** |
|--|-------|---|--|--|--|---|
| ORGANIC SYNTHESSES R. ADAMS, H.J. CLARKE, J. CONANT, O. KAMM Ed. John Wiley & Sons, New-York | 1921 | annuelle | (non estimé) | non indiqué | Méthodes de préparation d'un composé. | <ul style="list-style-type: none"> . Table des matières par noms de composés ; . Tous les 10 ans : volume récapitulatif (Organic Syntheses Collective) qui reprend l'ensemble des préparations décrites. Index par : <ul style="list-style-type: none"> . formule brute . type d'appareillage . type de réaction . famille de composés (alcools, acides, etc...) |
| THELLHEIMER'S SYNTHETIC METHODS OF ORGANIC REACTIONS Ed. Karger, Basel | 1942 | annuelle | 800 à 1000 | non indiqué. Couverture géographique assez large. | Donne pour chaque référence citée : <ul style="list-style-type: none"> . la réaction (formule développée plane) et les réactifs . un abrégé du mode opératoire | <ul style="list-style-type: none"> . Table des matières par type de liaison (HC, OC, CC etc...) rompue et formée, en combinaison avec le mécanisme impliqué dans la réaction (addition, élimination, réarrangement, échange). . Index alphabétique détaillé . Index par réactif . Index cumulatif quinquennal (alphabétique et par réactif) |
| ORGANIC REACTIONS R. ADAMS, L.F. FIESER, J.R. JOHNSON H.R. SYDNEY Ed. John Wiley & Sons, New-York | 1942 | irrégulière Environ un volume par an | 100 à 600 par chapitre | Non indiqué | En moyenne 3 à 5 chapitres par volume, chacun faisant le point des connaissances sur une réaction précise depuis la découverte de celle-ci | <ul style="list-style-type: none"> . Table des matières (une réaction ou un réactif par par chapitre) . Index-matière succinct (reprenant les mots significatifs dans les titres des chapitres) mais cumulatif depuis le volume 1. |
| ANNUAL REPORTS IN ORGANIC SYNTHESSES L.G. WADE et M.J. O'DONNELL Ed. Academic Press, Londres | 1970 | annuelle | environ 3 000 | 45 à 50 | Pour chaque référence citée : écriture de la réaction en formule développée plane | <ul style="list-style-type: none"> . Table des matières identique pour tous les volumes : <ul style="list-style-type: none"> . Formation de liaisons C-C . oxydation . réduction . synthèses d'hétérocycles . groupes protecteurs . préparation de dérivés utiles en synthèse. |
| GENERAL AND SYNTHETIC METHODS G. PATTENDEN Ed. The Royal Society of Chemistry, Londres | 1976 | annuelle | 1 800 à 2000 | Principalement anglais, allemands, américains. | donne le mode de préparation de nombreux composés et les réactions auxquelles ils ont donné lieu. Commentaires abondants sur les publications citées. | Par familles de composés (hydrocarbures saturés, cétones, alcools etc...) |

* Les auteurs cités sont ceux qui figurent sur le premier volume de la collection.

** Toutes les collections possèdent un index par auteurs.

