

EFFETS DE SELS DANS LA REACTION DU DIPROPYLZINC AVEC LE BENZALDEHYDE

M. Chastrette et R. Amouroux

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Chimie Organique,
Faculté des Sciences de Lyon, 43 Bd du 11 Novembre 1918 - 69 - Villeurbanne.

(Received in France 19 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

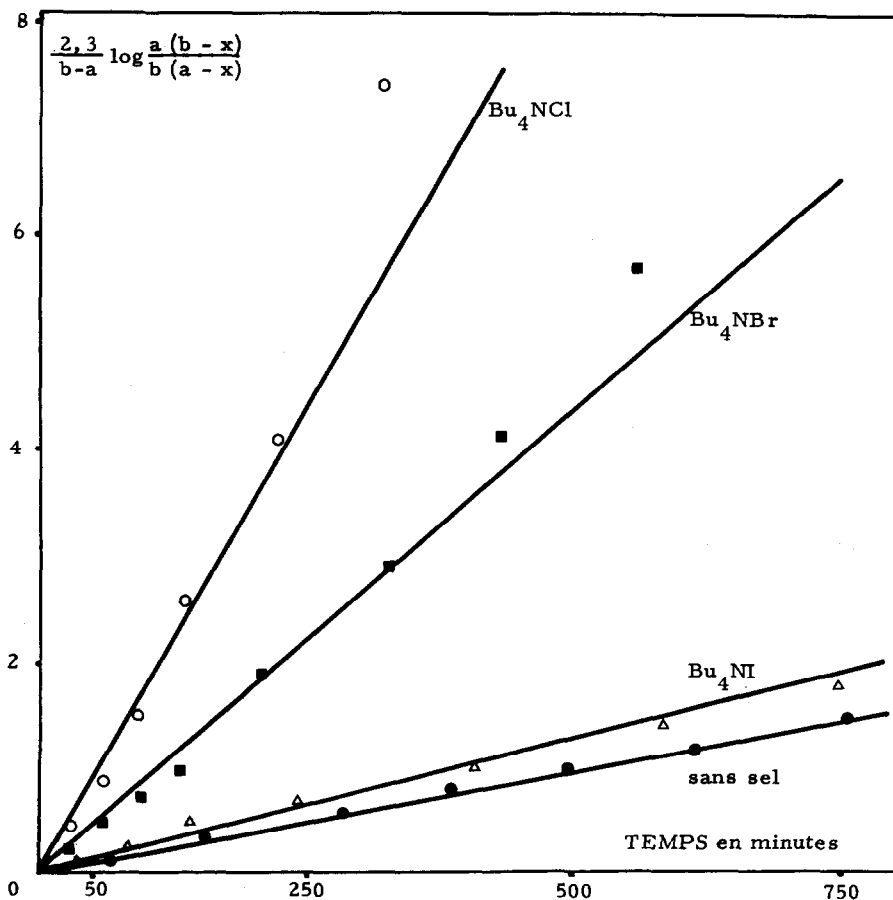
Nous avons montré précédemment (1,2) qu'il est possible d'augmenter le rendement en alcool d'addition dans la réaction d'une cétone avec un réactif de Grignard en utilisant des effets de sels. Parmi les sels qui favorisent la réaction d'addition, les halogénures de tétrabutylammonium ont donné des résultats particulièrement intéressants. Nous avons avancé (2), sans avoir pu alors la vérifier, l'hypothèse que ces sels, contrairement au bromure de magnésium, accélèrent la réaction du réactif de Grignard sur la cétone. Nous avons pensé que si de tels effets de sels pouvaient être observés dans le même type de réaction avec des organométalliques beaucoup moins réactifs, il serait possible, par une étude cinétique, de voir si l'accroissement du taux d'addition s'accompagne ou non d'une accélération de la réaction globale.

Les organozinciques nous ont paru commodes pour une telle étude en raison de leur faible réactivité vis à vis des composés carbonylés. Nous avons étudié l'influence des halogénures de tétrabutylammonium sur la vitesse de réaction et sur la compétition addition-réduction dans le système dipropylzinc-benzaldéhyde. Ce système conduit en effet presque exclusivement aux produits d'addition (phényl-1 butanol-1) et de réduction (alcool benzylique). On sait déjà que certains halogénures métalliques ($Mg Br_2$, $AlCl_3$, etc...) augmentent la réactivité des organozinciques vis à vis des aldéhydes (3) ou des chlorures d'acides (4).

RESULTATS

Dans un réacteur de 250 cm^3 équipé d'un agitateur, d'une entrée d'azote sec et d'un réfrigérant, on introduit 60 cm^3 d'éther éthylique, 0,036 mole de $nPr_2 Zn$, préparé selon la méthode de NOLLER (5), puis 0,018 mole de sel. Lorsque celui-ci est dissout, on ajoute rapidement 0,03 mole de benzaldéhyde. Le réacteur est maintenu à la température de $25^\circ C$ dans un thermostat. Les réactions sont effectuées sous légère pression d'azote, le système étant fermé par une valve à mercure placée à la sortie du réfrigérant. Dans les échantillons prélevés au cours des réactions, nous avons déterminé en chromatographie en phase vapeur, la quantité de benzaldéhyde restant, ainsi que les taux d'addition et de réduction.

Les résultats de la réaction sans sel sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2, puisque la représentation graphique (voir figure) de $\frac{2,3}{b-a} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ en fonction du temps (a et b étant les concentrations initiales en benzaldéhyde et en dipropylzinc, respectivement, et x la quantité de benzaldéhyde ayant réagi au temps t) conduit effectivement à une droite. MARX (3) a également admis l'ordre 2 pour une réaction analogue.



En ce qui concerne les réactions faites en présence de sels, le même traitement des résultats fait apparaître un petit écart par rapport à l'ordre 2. En toute rigueur, il faudrait faire intervenir les concentrations des entités qui participent réellement à la réaction, à savoir le benzaldéhyde et l'organozincique complexé par le sel. Les constantes de vitesse

données dans le tableau ont été déterminées à partir de la pente des droites correspondant à la 1^{ère} partie des réactions (50 à 60%). Nous indiquons également dans le tableau les taux d'addition et de réduction obtenus dans chaque cas.

Sel	% Addition	% Réduction	$k \times 10^3$ en l. mole ⁻¹ . mn ⁻¹
-	56	44	2,1
Bu ₄ NI	77	23	2,3
Bu ₄ NBr	92	8	8,7
Bu ₄ NCl	94	6	18,6

Effets des sels de tétrabutylammonium dans la réaction dipropylzinc-benzaldéhyde.

DISCUSSION

Nos résultats montrent que l'effet des sels est favorable à l'addition et s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de la réaction.

L'action d'un sel peut résulter d'une coordination soit avec l'organométallique, soit avec l'aldéhyde, soit avec les deux. Or, si les sels de tétrabutylammonium sont peu solubles dans l'éther, la présence de dipropylzinc accroît considérablement leur solubilité. Ceci montre la formation d'un complexe entre l'organozincique et le sel. Une complexation entre l'aldéhyde et le sel est beaucoup moins probable, puisque ni les essais de solubilité du sel dans l'aldéhyde, ni la spectrographie I. R. ou U. V. ne nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un tel complexe. Les sels étudiés favorisent donc la réaction d'addition en se complexant principalement avec l'organozincique. Dans l'association sel-organométallique, l'anion du sel, qui se coordine à l'atome de métal, joue un rôle important et il est normal de constater que l'effet du sel croît lorsque la taille de l'anion diminue. Au contraire, le cation du sel, que nous avons choisi de grande taille et avec une charge peu accessible, ne doit jouer ici qu'un rôle très limité.

D'après nos résultats, il apparaît que les halogénures de tétrabutylammonium augmentent la vitesse de la réaction d'addition sans affecter beaucoup celle de la réaction de réduction. Or, un composé organométallique donne d'autant plus rapidement la réaction d'addition sur un carbonyle que le caractère ionique de la liaison carbone-métal est plus marqué. Tout se passe comme si, en ajoutant un sel au dipropylzinc, nous avons rendu la liaison carbone-zinc plus ionique, donc plus réactive.

Ces conclusions sont les mêmes que celles tirées d'études précédentes avec les organomagnésiens (2), et les effets de sels observés avec les deux organométalliques présentent

une analogie certaine. Toutefois, contrairement aux organomagnésiens, les organozinciques ne présentent pas de variation des taux d'addition et de réduction au cours d'une même réaction. Nous pensons que les alcoolates d'alcoylzinc formés sont trop peu réactifs pour réagir avec l'aldéhyde, contrairement aux alcoolates d'alcoylmagnésium (6).

CONCLUSION

Dans la réaction d'un organozincique avec un composé carbonylé, les halogénures de tétrabutylammonium augmentent la vitesse de la réaction d'addition et par conséquent le rapport addition/réduction. Dans le cas du chlorure de tétrabutylammonium, la constante de vitesse est multipliée par 9 et le rapport addition/réduction passe de 1,3 à 15,6. Le sel agit en se complexant avec l'organométallique, l'effet étant d'autant plus grand que l'anion du sel est plus petit.

REFERENCES

- (1) - M. CHASTRETTE and R. AMOUROUX, Chem. Comm., 1970, 470.
- (2) - M. CHASTRETTE et R. AMOUROUX, Bull. Soc. Chim. Fr., à paraître.
- (3) - B. MARX, C.R. Acad. Sci. 1968, 266, C, 1646.
- (4) - J. MICHEL, E. HENRY-BASCH, P. FREON, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 12, 4898
- (5) - C.R. NOLLER, J. Amer. Chem. Soc. 1929, 51, 594 et Organic Syntheses, Coll. Vol II, p. 184.
- (6) - M. CHASTRETTE et R. AMOUROUX, C.R. Acad. Sci. 1970, 270, C, 92.