

ETUDE DE REACTIONS DE PROTOLYSE PAR DES ORGANOMETALLIQUES DU GROUPE II. MECANISME DE LA REACTION DES DIALKYLCADMIUMS SUR LES ALCOOLS

G. EMPTOZ et F. HUET

Laboratoire de Chimie Organométallique, bâtiment 411, Université Paris Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay (France)

(Reçu le 10 juin 1974)

Summary

The rates of acidolysis of the Group II organometallic compounds are in the order: $(C_2H_5)_2Mg > C_2H_5MgX > (C_2H_5)_2Zn > (C_2H_5)_2Cd$. In reactions between alcohols $R'OH$ and R_2Cd in diethyl ether, anisole or benzene as solvent, the mechanism is S_E2c . In more basic solvents (tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, tetramethylethylenediamine) the reaction is faster and should proceed by an S_E2o mechanism. The latter mechanism also occurs when metallic halides (which accelerate these reactions), or reagents more acidic than alcohols are used. In hexamethylphosphorotriamide the reaction is very fast even without metallic halide. Kinetic and NMR studies show that $RCdOR'$ is formed more rapidly than $R'OCdOR'$.

Résumé

Les vitesses de réaction de protolyse d'organométalliques du groupe II sont dans l'ordre $(C_2H_5)_2Mg > C_2H_5MgX > (C_2H_5)_2Zn > (C_2H_5)_2Cd$. Dans le cas des alcools $R'OH$ et de R_2Cd et dans les solvants suivants: diéther, anisole, benzène, le mécanisme de la réaction est une S_E2c . Dans des solvants plus basiques: tétrahydrofurane, diméthoxy-1,2 éthane, N,N' -tétraméthyléthylène diamine, la réaction est plus rapide et doit se faire suivant un mécanisme S_E2o . Il en est de même en présence d'halogénures métalliques qui accélèrent fortement la réaction ou avec des composés plus acides que les alcools. Dans l'hexaméthylphosphorotriamide, la réaction est très rapide, même sans halogénure métallique. Les études cinétiques et par résonance magnétique nucléaire montrent aussi que $RCdOR'$ se forme beaucoup plus vite que $R'OCdOR'$.

Introduction

Les réactions de protolyse à partir d'organométalliques du groupe II ont été largement utilisées dans des applications synthétiques. Les études cinétiques sont, par contre, relativement peu nombreuses. Nous nous sommes intéressés à ce problème depuis quelques années dans le but de préciser la nature des espèces formées et les mécanismes des réactions. Dans deux communications préliminaires nous avons mis en évidence le fort effet accélérateur lié à la présence d'halogénures métalliques dans ces réactions [1] et nous avons comparé la protolyse de R_2Cd à celle de $RCdOR'$ et étudié des réactions d'échange et d'équilibre [2]. En nous appuyant sur l'ensemble de nos résultats actuels et sur notre étude concernant la protolyse des alcools benzyliques [3], nous voudrions maintenant en donner une interprétation générale.

Comparaison entre différents organométalliques et différents composés à hydrogène mobile

Les principales études de protolyse par des organométalliques du groupe II ont été faites en utilisant des organomagnésiens ou des organozinciques dans des conditions et des substrats qui ne sont pas toujours comparables.

Nous avons donc utilisé différents organométalliques de ce groupe et nous avons mesuré les vitesses de dégagement gazeux (éthane, dans le cas présent), pour des réactions vis-à-vis d'un composé acétylénique et d'un alcool, dans l'éther diéthylique

On peut voir sur le Tableau 1 que vis-à-vis d'un composé sur lequel le diéthylmagnésium réagit suffisamment lentement pour que la vitesse soit mesurable: l'hexyne-1, le bromure d'éthylmagnésium réagit plus lentement comme cela avait déjà été montré précédemment [4, 5].

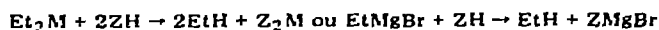
Dans les mêmes conditions, le diéthylzinc est beaucoup moins réactif et le diéthylcadmium l'est encore beaucoup moins.

Vis-à-vis de l'alcool iso-amylque, on observe le même classement entre ces deux derniers organométalliques. D'autres auteurs [15, 16] ont obtenu des résultats allant dans le même sens. Par contre, dans les solvants plus basiques que

TABLEAU 1
REACTIONS D'ORGANOMETALLIQUES SUR ZH^a

Organométalliques	Concentrations initiales (mol l ⁻¹)	ZH	Concentrations initiales (mol l ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min) ^b
Et_2Mg	0.310	$n-BuC\equiv CH$	0.597	7.5
$EtMgBr$	0.621	$n-BuC\equiv CH$	0.614	22.5
Et_2Zn	0.581	$n-BuC\equiv CH$	1.151	455
Et_2Cd	0.310	$n-BuC\equiv CH$	0.616	plusieurs h ^c
Et_2Zn	0.500	$i-AmOH$	0.520	3
Et_2Cd	0.249	$i-AmOH$	0.498	105

^a Solvant Et_2O , température 34.5°. ^b Temps de demi-réaction mesurés par le dégagement d'éthane et correspondant aux équations globales:



^c $t_{1/20} = 5$ heures.

TABLEAU 2
REACTIONS DE Et_2Cd SUR ZH^a

Concentrations initiales en Et_2Cd (mol l^{-1})	ZH	Concentrations initiales (mol l^{-1})	$t_{1/2}^b$
0.250	MeCOOH	0.497	< 30 sec
0.316	PhCOOH	0.620	40 sec
0.310	PhOH	0.619	4 min
0.249	$i\text{-AmOH}$	0.498	105 min
0.310	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}$	0.618	plusieurs h

^a, ^b Mêmes conditions que pour le Tableau 1.

l'éther [6] ou sans solvant à 90-95° [7], les dialkylcadmiés peuvent réagir d'une façon notable sur les composés acétyléniques vrais.

La comparaison entre différents composés à hydrogène mobile vis-à-vis du diéthylcadmium montre (Tableau 2) que la réaction est d'autant plus rapide que le composé est plus acide. Ce résultat confirme celui que nous avons déjà indiqué qualitativement [3] ainsi que ceux du Tableau 1.

Réactions de R_2Cd sur des alcools

Mécanisme de réaction dans l'éther diéthylique

Nous avons déterminé les vitesses de réaction d'organocadmiés sur des alcools par mesure du dégagement gazeux en fonction du temps comme dans les réactions vues ci-dessus. Dans le cas de Me_2Cd et de $t\text{-BuOH}$, nous avons également utilisé l'analyse des mélanges réactionnels, au bout de différents intervalles de temps, par RMN (Fig. 1).

Ces mesures conduisent au résultat que les réactions sont globalement du deuxième ordre. Les constantes de vitesse correspondant à différents alcools et différents organocadmiés sont rassemblées dans le Tableau 3. Elles s'échelonnent de 1.15×10^{-2} à $10.4 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$.

Par ailleurs, ces réactions sont d'ordre 1 par rapport à l'alcool et d'ordre 1 par rapport à R_2Cd . Ce résultat a été mis en évidence dans la réaction de Me_2Cd sur $i\text{-AmOH}$. En effet, pour des rapports de concentrations molaires ini-

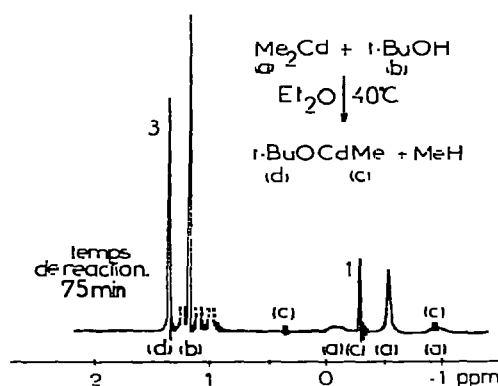


Fig. 1. Protolyse suivie en RMN (60 MHz).

TABLEAU 3

REACTIONS DE R_2Cd ET $RCdOR'$ SUR DES ALCOOLS^a

Organo-métalliques	Concentrations initiales (mol l ⁻¹)	ROH	Concentrations initiales (mol l ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min) ^b	$k_1 \times 10^2$ (mol ⁻¹ l min ⁻¹)	Méthode ^c
Me ₂ Cd	1.0	t-BuOH	1.0	88	1.15	B
Et ₂ Cd	0.240	t-AmOH	0.370	41	5.8	A
Et ₂ Cd	0.268	t-BuOH	0.519	17	10.4	A
Et ₂ Cd	0.242	PhCH ₂ OH	0.375	27 ^d	9.1 ^d	A
Me ₂ Cd	0.5	t-BuOH	0.5	160	1.2	B
Me ₂ Cd ^e	0.5	t-BuOH ^e	0.5	<160		B
MeCdO-t-Bu	0.5	t-BuOH	0.5	plusieurs jours		B

^a Solvant Et₂O, température 34.5°. ^b $t_{1/2}$ expérimentaux pour la réaction 1 sauf pour MeCdO-t-Bu, réaction 2. Les $t_{1/2}$ calculés à partir de k_1 sont légèrement différents car on constate, dans ces réactions, une courte période d'induction. ^c A: mesure des dégagements gazeux. B: étude des mélanges par RMN. ^d Recalculé à partir des résultats de la réf. 3. ^e +MeCdO-t-Bu (0.5 mol l⁻¹).

tiales de 1/10 et 10/1 les études cinétiques basées sur les vitesses de dégagement gazeux conduisent à la conclusion que les réactions sont dans les deux cas d'ordre 1 par rapport au réactif qui est en défaut.

La réaction d'un organocadmien sur un alcool est complexe. Pour interpréter les résultats cinétiques il est nécessaire de déterminer la signification des valeurs mesurées. Globalement, on peut écrire les réactions suivantes:



Les réactions du type 1 et 2 sont consécutives et peuvent être compétitives. Chacune d'elles peut se faire en une ou plusieurs étapes.

L'équilibre 3, s'il existe, est lent. En effet, pour le mélange de Me₂Cd et de MeCdO-t-Bu, nous observons par RMN, deux signaux différents correspondant aux méthyles liés au cadmium dans l'une ou l'autre de ces deux espèces. Cet équilibre est très déplacé vers RCdOR', car même en chauffant plusieurs heures l'alcoolate MeCdO-t-Bu à 40°, on ne voit pas apparaître, en RMN, de signaux dus à Me₂Cd. Enfin, en chauffant 2 h le même alcoolate à la même température et sous 0.5 mm Hg. on ne piège pas de quantité notable de Me₂Cd dans de l'azote liquide [2].

Des équilibres du type 4 peuvent se produire et ils sont généralement déplacés vers des espèces associées dimères ou tétramères [8, 9]. Par contre, Me₂Cd en solution diluée dans le benzène est monomère [10]. Et₂Cd est également monomère dans le cyclohexane, le benzène et le dioxanne [11].

Dans l'éther diéthylique, comme nous l'avons vu, les réactions que nous avons étudiées (Tableau 3) sont globalement du deuxième ordre, et d'ordre 1 par rapport à chaque composé. Nous devons donc retenir l'une des deux hypo-

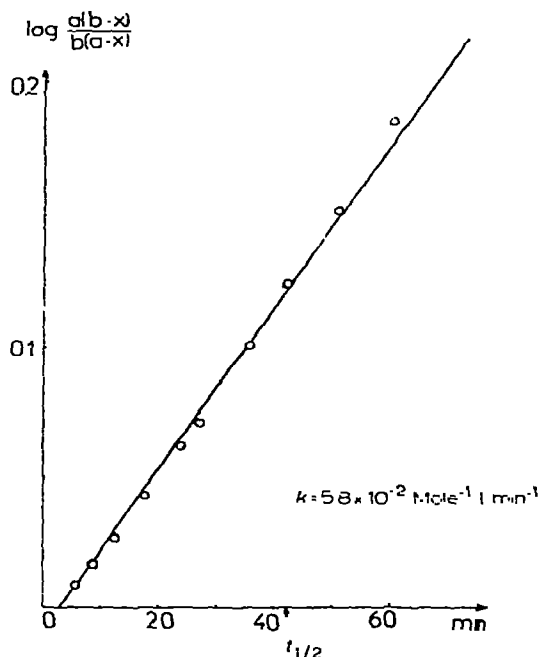


Fig. 2. Réaction de Et_2Cd sur 1-AmOH.

thèses suivantes [12]: (A) la réaction 1 se fait par un mécanisme du deuxième ordre et $k_1 \gg k_2$ et (B) la réaction 1 se fait par un mécanisme du deuxième ordre, et $k_1 \ll k_2$.

L'hypothèse A doit conduire à une relation linéaire entre $\log (a(b-x)/b(a-x))$ et le temps, si a et b représentent les concentrations initiales en alcool et en organocadmien et x la concentration en hydrocarbure formé.

L'hypothèse B doit conduire à une relation linéaire entre $\log (a(2b-x)/2b(a-x))$ et le temps.

Les calculs montrent que c'est l'hypothèse A qui doit être retenue, et un exemple de courbe est présenté sur la Figure 2. Toutefois, les points expérimentaux ne s'alignent bien que tant que la concentration en alcoolate RCdOR' n'est pas trop élevée. On observe ensuite une légère accélération de la réaction. Cette accélération est confirmée par les résultats obtenus dans la réaction de Me_2Cd sur $t\text{-BuOH}$ en présence d'un équivalent de MeCdO-t-Bu (Tableau 3).

La réaction 1 est donc plus rapide que la réaction 2, elle est du deuxième ordre et ce sont les constantes de vitesse k_1 , correspondantes qui sont rassemblées dans le Tableau 3. Comme l'équilibre 3 est impossible, ou que s'il existe il est très lent et déplacé vers RCdOR' , il n'a pas d'influence notable sur la cinétique pas plus que l'évolution d'une espèce formée, réaction 4.

Les résultats que nous avons obtenus en RMN [2] confirment que la réaction 1 est beaucoup plus rapide que la réaction 2.

Dans le cas de Me_2Cd et de $t\text{-BuOH}$, c'est bien la formation de MeCdO-t-Bu que nous observons dans un premier temps. Si la réaction est faite en utilisant deux moles de $t\text{-BuOH}$ pour une de Me_2Cd à 40° dans le benzène ou l'éther diéthylique, nous voyons diminuer les signaux de Me_2Cd et de $t\text{-BuOH}$, et apparaître ceux de MeCdO-t-Bu . Le mélange évolue jusqu'à disparition complète

de Me_2Cd . Ensuite, l'intensité du signal *t*-butyle de *t*-BuOH n'est plus modifiée sensiblement par rapport à celle d'un étalon interne (cyclohexane). Ainsi, dans le benzène, Me_2Cd (concentration: 0.5 mol l^{-1}) disparaît complètement en 1 h 30, mais on n'observe plus de disparition notable de *t*-BuOH pendant les 24 h qui suivent. Dans l'éther diéthylique, la protolyse est plus lente, mais nous pouvons faire des constatations analogues.

Cette réaction 1 dont nous savons déterminer la vitesse est une substitution électrophile. Les différents mécanismes du deuxième ordre qui ont été proposés pour ce type de réaction en chimie organométallique sont la substitution électrophile du deuxième ordre ouverte (S_E2o), avec coordination préalable (S_E2c) ou intramoléculaire (S_E2i) [13, 14].

Dans les réactions de Et_2Cd sur les alcools benzyliques dans l'éther diéthylique, la mesure de la constante ρ de Hammett (-0.35) et d'un effet isotopique assez faible ont conduit [3] à proposer un mécanisme du type S_E2c que l'on peut schématiser de la façon suivante:

Produits initiaux $\xrightleftharpoons{K}$ complexe intermédiaire

Complexé intermédiaire $\xrightarrow{k'}$ produits

Dans ce mécanisme du 2^{ème} ordre [13], la coordination (constante d'équilibre K) est généralement rapide par rapport à l'étape suivante (constante k') et la constante de vitesse globale est $k_1 = Kk'$.

Vis-à-vis des alcools aliphatiques (Tableau 3), Et_2Cd réagit plus vite que Me_2Cd . Ce résultat est également en accord avec un mécanisme de type S_E2c dans lequel les effets polaires l'emportent sur les effets stériques [13].

En passant d'un alcool primaire à un alcool tertiaire, le volume du réactif augmente, ce qui doit avoir un effet ralentissant, mais on diminue légèrement l'acidité ce qui doit avoir un effet accélérateur, puisque dans la S_E2c plus le réactif est acide, plus la réaction est lente. Ici, en passant de *i*-AmOH à *t*-BuOH la réaction est légèrement accélérée. Ce résultat est bien, lui aussi, en accord avec un mécanisme S_E2c .

Pour obtenir des alcoolates de cadmium comme catalyseurs de polymérisation, d'autres auteurs [15, 16] ont fait réagir des organocadmiens sur des alcools et ils ont fait des observations allant dans le même sens que les nôtres. Dans les conditions données, la protolyse de Et_2Cd par un alcool est plus avancée que celle de Me_2Cd . Elle est également plus avancée avec un alcool secondaire qu'avec un alcool primaire*.

Rôle du solvant

Dans une réaction du type S_E2c , plus l'association entre l'organocadmien et le solvant est forte, plus la constante de coordination avec l'alcool (K), doit être faible. Par contre, cette association doit faciliter le transfert de R de l'organométallique et, donc, entraîner une augmentation de k' .

* Ces résultats ont été obtenus dans le toluène mais nous montrons plus loin que le mécanisme est également de type S_E2c dans un solvant comparable, le benzène. D'autre part, ils correspondent à la réaction globale 1 + 2, mais il est probable que le mécanisme de la réaction 2 est le même que celui de la réaction 1.

TABLEAU 4

INFLUENCE DU SOLVANT. DETERMINATION PAR RMN DE $t_{1/2}$ DANS LA REACTION 1 DE Me_2Cd (1.0 mol l^{-1}) SUR $t\text{-BuOH}$ (1.0 mol l^{-1}) (mélange réactionnel dans un bain à 40°).

Solvants	benzène	anisole	Et_2O	THF	DME	TMED	HMPT
$t_{1/2}$ (min)	21	35	88	52	22	19.5	<2

Dans l'éther diéthylique, le mécanisme est de ce type. Dans le benzène et l'anisole qui sont des solvants moins basiques, la coordination doit être encore plus probable, et le mécanisme est sans doute le même.

Ces trois solvants conduisent à des résultats proches, sans doute par suite de leurs effets contradictoires sur K et k' . On observe cependant une diminution de la vitesse en passant du benzène à l'éther diéthylique (Tableau 4), ce qui correspond à un effet plus important sur K que sur k' .

Dans un solvant plus basique que l'éther diéthylique, la réaction de protolyse devient plus rapide (Tableau 4). Il est donc probable que la réaction ne se fait plus par un mécanisme du même type, car alors, la vitesse serait au contraire diminuée. On sait [13] que les $\text{S}_{\text{E}}2\text{i}$ et les $\text{S}_{\text{E}}2\text{c}$ sont peu probables dans les solvants très basiques.

Dans le tétrahydrofuranne (THF), le diméthoxy-1,2 éthane (DME) et la N,N' -tétraméthyléthylènediamine (TMED), le mécanisme doit donc être plutôt du type $\text{S}_{\text{E}}2\text{o}$. Des évolutions de ce genre sont fréquentes [13, 17]. Ce mécanisme permettrait d'expliquer l'augmentation de la vitesse de protolyse du premier au troisième de ces solvants. Plus l'association entre l'organométallique et le solvant est forte, plus la rupture de la liaison carbone—métal doit être facile.

Dans l'hexaméthylphosphoramide (HMPT), la réaction de protolyse est encore beaucoup plus rapide, mais nous ne pouvons rien dire sur son mécanisme. D'autre part, dans ce cas, il se forme rapidement un précipité.

Rôle des halogénures métalliques

Comme nous l'avons déjà montré [1], les halogénures métalliques accélèrent fortement la réaction de Et_2Cd sur $i\text{-AmOH}$.

Nous constatons (Tableau 5) que l'effet accélérateur des halogénures métalliques dans cette réaction suit l'ordre: $\text{LiBr} < \text{ZnCl}_2 < \text{AlCl}_3 < \text{MgBr}_2$.

Nous remarquons aussi que plus la concentration en bromure de magnésium est élevée, plus la réaction est rapide. Toutefois, au-delà des proportions indiquées dans le Tableau 5, il se forme assez rapidement un précipité.

Dans tous les cas que nous avons étudiés, la cinétique est globalement d'ordre deux, et les points s'alignent encore bien au-delà du temps de demi-réaction (Fig. 3 et 4).

Nous observons, d'autre part, par RMN [2] que dans la réaction de Me_2Cd sur $t\text{-BuOH}$ en présence de MgBr_2 , la réaction 2 reste lente par rapport à la réaction 1. Ainsi, dans l'éther diéthylique, en présence de cet halogénure et pour le mélange de MeCdO-t-Bu et de $t\text{-BuOH}$ en quantités équimoléculaires, le rapport des intensités des signaux $t\text{-butyle}$ de $t\text{-BuOH}$ et d'un étalon interne (cyclohexane) reste pratiquement constant pendant 23 h à 40° . Dans les mêmes conditions, la protolyse du premier groupe alkyle de Me_2Cd est rapide.

Cet effet accélérateur des halogénures métalliques ne peut être expliqué

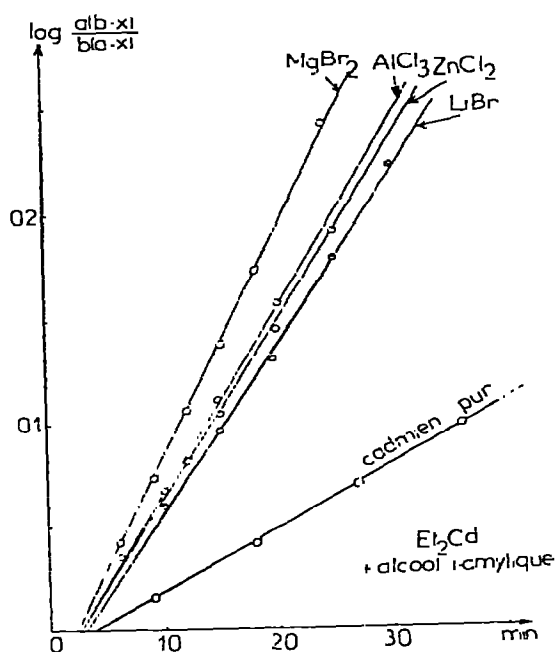


Fig. 3. Rôle des halogénures sur la vitesse de réaction de Et_2Cd sur $i\text{-AmOH}$.

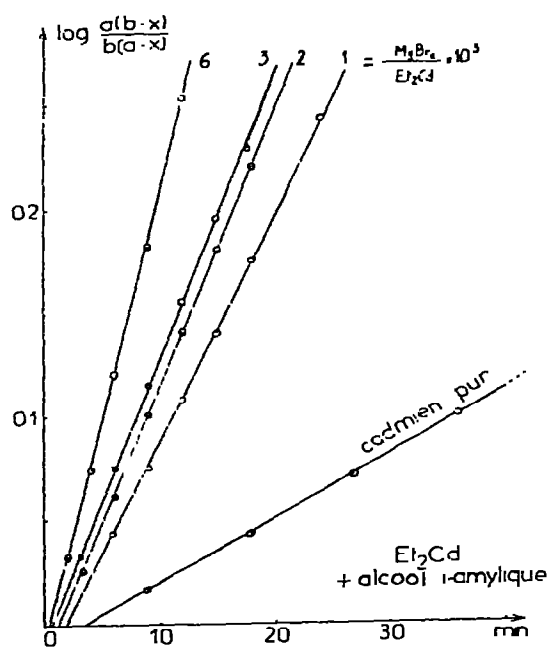


Fig. 4. Influence de la concentration en MgBr_2 sur la vitesse de réaction de Et_2Cd sur $i\text{-AmOH}$.

TABLEAU 5

INFLUENCE D'HALOGENURES METALLIQUES SUR LES VITESSES DES REACTIONS DE Et_2Cd SUR 1-AmOH^a (déterminées par mesure du dégagement d'éthane)

Concentration initiale en Et_2Cd (mol l^{-1})	Concentration initiale en 1-AmOH (mol l^{-1})	Halogénure métallique (MX_n)	$\frac{[\text{MX}_n]}{[\text{Et}_2\text{Cd}]}$	$t_{1/2}^{b,c}$	$k_1 \times 10^2^b$ ($\text{mol}^{-1} \text{l min}^{-1}$)
0.222	0.378	LiBr	10^{-3}	23	9.8
0.223	0.374	ZnCl ₂	10^{-3}	20	12.0
0.219	0.372	AlCl ₃	10^{-3}	18	13.5
0.227	0.372	MgBr ₂	10^{-3}	15	16.8
0.235	0.369	MgBr ₂	2×10^{-3}	11	21.8
0.237	0.365	MgBr ₂	3×10^{-3}	10	24.0
0.230	0.371	MgBr ₂	6×10^{-3}	7	35.5

^a Solvant Et_2O , température 34.5° . ^b Résultats recalculés à partir de ceux de la réf. 1. ^c $t_{1/2}$ expérimentaux (courte période d'induction).

complètement et définitivement, mais nous pouvons faire quelques remarques sur leur rôle éventuel.

Une association entre R_2Cd et des halogénures métalliques peut se produire [18, 19]. Elle devrait faciliter le transfert du groupe alkyle de l'organocadmien.

Aux concentrations faibles où les réactions étudiées ont lieu, il se peut aussi que des espèces ioniques interviennent. Les ions négatifs auraient alors une influence de même sens, mais plus marquée, que celle des halogénures métalliques non dissociés.

Une association entre les alcools et les halogénures métalliques, ou des ions positifs, peut aussi se produire. De telles associations avec ZnCl_2 , AlCl_3 et MgBr_2 , notamment, sont décrites [20, 21]. Elles conduisent à des complexes parfois très stables, et dont certains sont utilisables pour réaliser des réactions de Friedel—Crafts. Ces associations ne peuvent qu'affaiblir non seulement la liaison carbone—oxygène, mais aussi la liaison oxygène—hydrogène. L'alcool ainsi associé doit avoir moins tendance à se coordonner avec l'organocadmien, et il doit d'autre part se comporter comme plus acide, donc plus électrophile. La deuxième étape de la réaction doit donc pouvoir se poursuivre comme dans une substitution de type $\text{S}_{\text{E}}2\text{o}$. Dans cette étape, l'effet de la complexation de l'organométallique avec l'halogénure métallique ne peut, de toute façon, être qu'accélérateur. Si le mécanisme de la réaction, en présence d'halogénure métallique, restait du type $\text{S}_{\text{E}}2\text{c}$, on observerait plutôt un ralentissement.

Il est donc probable que le rôle des halogénures métalliques s'explique principalement par leur association avec l'alcool. Ceci est une hypothèse du même ordre que celle qui a été faite dans l'interprétation des réactions d'organocadmiens vis-à-vis des composés carbonylés [22]. Il faut cependant ajouter que le problème est encore compliqué par une évolution possible des mélanges réactionnels étudiés [2].

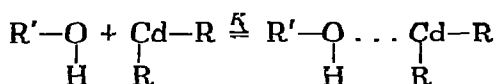
Interprétation générale et conclusion

Les résultats que nous avons décrits peuvent donc être interprétés de la façon la plus probable par les mécanismes suivants.

(A) Réactions vis-à-vis des alcools.

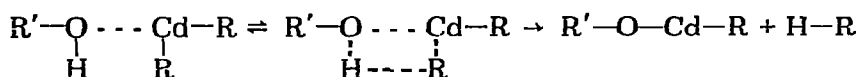
Dans l'éther diéthylique, l'anisole et le benzène, et en l'absence d'halogénures métalliques, les réactions des organocadmien avec les alcools se font suivant un mécanisme de type $S_E 2c$.

(a) Coordination rapide (constante d'équilibre K) accompagnée éventuellement d'une désolvatation partielle. La constante K doit être d'autant plus faible que le solvant est plus associé à l'organocadmien.



(produits initiaux) (complexe intermédiaire)

(b) Transfert du groupe R (constante de vitesse k'). Les effets polaires interviennent dans cette étape ($\text{Et} > \text{Me}$). Les solvants accentuant la polarité doivent avoir un effet accélérateur.

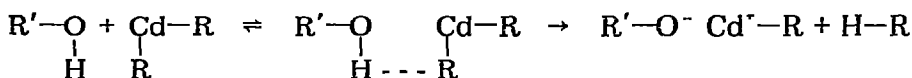


(complexe intermédiaire) (état de transition) (produits)

La constante de vitesse k_1 égale Kk' .

Globalement, on constate un ralentissement de l'éther diéthylique à l'anisole puis au benzène.

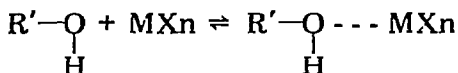
Dans 1e THF, 1e DME et la TMED: la coordination est plus difficile et la réaction doit se faire plutôt suivant un mécanisme de type $S_E 2o$.



(produits initiaux) (état de transition) (produits)

Plus le solvant se coordonne fortement avec l'organométallique, plus le transfert de R se trouve facilité. On constate une accélération du THF au DME puis à la TMED.

Dans l'éther diéthylique et en présence d'halogénures métalliques, la rupture entre l'oxygène et l'hydrogène du groupe hydroxyle de l'alcool doit être facilitée par le prééquilibre:



et la réaction doit se poursuivre comme en (b) par un mécanisme du type $S_E 2o$. L'accélération peut être reliée à un changement de mécanisme.

(B) Réaction avec d'autres composés à hydrogène mobile

Les résultats du Tableau 2 nous ont permis de constater que pour des composés très différents, les protolyses sont d'autant plus rapides que les acidités correspondantes sont plus élevées.

Si les réactions de Et_2Cd dans l'éther diéthylique sur les acides carboxyli-

ques et le phénol se faisaient par le même mécanisme que les réactions sur les alcools, dans le même solvant ($S_E 2c$), les vitesses seraient d'autant plus grandes que le composé est moins acide. Ce n'est pas le résultat observé.

On doit donc interpréter cette évolution par un changement de mécanisme. Il est probable que des composés plus acides que les alcools réagissent plutôt suivant un mécanisme de type $S_E 2o$. Dans cette éventualité, plus le composé est acide, et plus la réaction doit être rapide. L'ordre de réactivité observé suit bien, en effet, la séquence suivante: $CH_3COOH > PhCOOH > PhOH$.

Malgré la complexité des réactions que nous avons étudiées, nos résultats permettent donc de proposer une interprétation des différents éléments pouvant intervenir dans les réactions d'organocadmiens sur des composés à hydrogène mobile. De façon comparable à ce qui est observé pour d'autres types de réactions de ces organométalliques, les mécanismes des protolyses dépendent donc fortement du composé à hydrogène mobile, du solvant et de la présence des halogénures métalliques.

Partie expérimentale

Produits

Hexyne-1. Préparé à partir du bromure de butyle et du dérivé sodé de l'acétylène au sein de l'ammoniac liquide à $-40^\circ C$ [23]. Après traitement du milieu réactionnel par NH_4Cl en poudre, hydrolyse à l'eau et extraction au xylène, on recueille par distillation le composé avec un rendement de 76% (Eb $71-72^\circ$). Le produit est rectifié deux fois et conservé sous atmosphère inerte.

Alcools t-butylique et iso-amylque. Produits purs commerciaux, séchés ensuite et rectifiés avant emploi selon les méthodes habituelles.

Acide acétique, acide benzoïque, phénol et pipéridine. Produits commerciaux purs, ou purifiés, et rectifiés ou recristallisés.

Organométalliques

Les organo-magnésiens, -zinciques et -cadmiens sont obtenus selon les méthodes usuelles, à partir d'organomagnésiens mixtes préparés sous atmosphère inerte dans l'éther anhydre.

Diéthylmagnésium. Préparé à partir de $EtMgI$. Une précipitation des halogénures de magnésium est faite ensuite par du dioxanne. La solution obtenue est décantée et filtrée sous atmosphère inerte. L'absence d'halogénures est vérifiée par un test au nitrate d'argent.

Diéthylzinc. Préparé par distillation de la solution d'organozincique obtenue par action du bromure d'éthyl magnésium sur le bromure de zinc. L'éther et les halogénures métalliques sont éliminés par deux rectifications successives sous atmosphère inerte (Eb 118°). Le produit est conservé au froid et à l'abri de la lumière, et rectifié avant emploi.

Diéthylcadmium. Préparé par distillation de la solution d'organocadmien obtenue par action du bromure d'éthyl magnésium sur le bromure de cadmium [3] dans l'éther anhydre.

Pour ce produit, des réactifs très purs ont été employés:

(a) bromure d'éthyl magnésium obtenu par la méthode usuelle à partir de

magnésium sublimé. (Société Générale du Magnésium) et du bromure d'éthyle pur (PROLABO) dans l'éther anhydre (rectifié sur LiAlH_4).

(b) bromure de cadmium préparé dans l'éther anhydre par addition de brom (pour analyses, PROLABO) sur du cadmium (99.999% O.S.I.) à l'abri de la lumière.

(c) diéthylcadmium obtenu à partir des deux réactifs précédents. La solution étherée obtenue par la première distillation est rectifiée deux fois (Eb 65° / 20 mm Hg). Le produit est conservé au froid et à l'abri de la lumière, et rectifié avant emploi.

Diméthylcadmium. Préparé par action de l'iodure de méthyl magnésium sur le bromure de cadmium dans l'éther anhydre. Le composé est purifié par distillations successives sous atmosphère inerte (Eb 100°) jusqu'à ce que la teneur en éther, déterminé par RMN, soit inférieure à 1 molécule d'éther pour 100 molécules de cadmium [24]. Le produit est conservé à l'abri de la lumière et au froid, et rectifié avant emploi.

Halogénures métalliques

Bromure de magnésium. Préparé sous forme d'éthérate par action du dibromo-1,2 éthane sur le magnésium dans l'éther anhydre (400 cm^3 d'éther par mole de dérivé halogéné). L'éthérate en solution est titré par potentiométrie (AgNO_3 0.1 N) et utilisé tel quel.

Chlorure d'aluminium. Produit commercial pur anhydre, utilisé sans autre purification après dissolution dans l'éther anhydre et titrage par potentiométrie.

Chlorure de zinc. Produit commercial pur cristallisé, déshydraté par fusion, et refroidi sous atmosphère inerte. Il est dissous ensuite dans l'éther anhydre et la solution est titrée par potentiométrie (AgNO_3).

Bromure de lithium. Produit commercial pur, séché à l'étuve puis dissous dans l'éther anhydre. Solution dosée par potentiométrie (AgNO_3).

Solvants

Tous les solvants sont préparés selon les techniques habituelles: séchage, distillation et rectification. le plus souvent sur LiAlH_4 , juste avant emploi.

L'ensemble des manipulations a lieu sous atmosphère inerte. La verrerie est passée à l'étuve au préalable.

Mesures cinétiques par dégagement gazeux

L'appareillage de mesure est composé d'une burette à gaz graduée, reliée à un réservoir de mercure, d'un manomètre, et d'un compensateur de Hempel [25]. L'ensemble de l'appareillage est maintenu à température constante par circulation d'eau thermostatée. Après étalonnage, les volumes gazeux mesurés sont directement ramenés, grâce au compensateur, aux conditions standard (273 K et 760 mm Hg).

Les réactions ont lieu dans un ballon comportant une ouverture munie d'une pastille étanche servant à l'injection des produits, une entrée de gaz inerte, et un col surmonté d'un réfrigérant de type Dewar rempli d'un mélange acétone-alcool carboglace à -60 – -70° environ. Ce dispositif réfrigérant permet d'éviter tout entraînement d'éther par l'hydrocarbure qui se dégage pendant la réaction. L'agitation dans le ballon est obtenue au moyen d'un barreau magnétique. Elle

doit être énergique. L'ensemble du dispositif où la réaction a lieu est relié à l'appareillage de mesure des volumes gazeux. Le ballon est alors placé dans un bain d'eau thermostaté à $34.5 \pm 0.1^\circ$ sous balayage de gaz inerte. Le composé "acide" est introduit dans le ballon, ainsi que l'éther et, éventuellement, l'halogénure métallique en solution. Lorsque l'équilibre thermique est atteint (reflux d'éther régulier et pression constante) l'organométallique est introduit à la même température à l'aide d'une seringue étanche (Hamilton). Le temps zéro est celui de la demi-introduction de l'organométallique. Le plus souvent, on constate une légère période d'induction avant le début du dégagement d'éthane. La réaction est suivie par intervalles réguliers de temps en prélevant et mesurant les volumes gazeux dégagés. La concentration initiale en organométallique est déterminée en fin de réaction par hydrolyse (solution H_2SO_4 10%) du mélange réactionnel et mesure du volume gazeux correspondant. Les mesures sont répétées sur la même réaction et les valeurs données sont celles correspondant à la meilleure reproductibilité expérimentale ($\pm 5\%$).

Mesures par RMN

Les spectres sont enregistrés en balayage de champ à 60 MHz après calibration sur un appareil JEOL C60-H. La température de l'échantillon est maintenue à 28.5° .

La méthode de mesure consiste à enregistrer les spectres de prises d'essai sur un mélange réactionnel. Dans un ballon maintenu sous balayage d'azote sec comportant un réfrigérant, et une agitation magnétique, on introduit du diméthylcadmium que l'on dissout dans un solvant fraîchement rectifié. Le mélange est porté à 40° au moyen d'un bain d'huile à température régulée. Une légère surpression d'azote est maintenue pendant la réaction. On introduit rapidement dans le ballon la solution d'alcool t-butylique. Les quantités utilisées ont toujours été telles que l'on ait des concentrations molaires en chaque réactif.

Des prélèvements (0.4 cm^3) sont opérés à des espaces de temps réguliers et transférés dans des tubes de RMN préalablement purgés à l'azote sec. Les spectres sont enregistrés immédiatement. Les hauteurs des pics, après étalonnage, ou les intégrations, permettent de calculer les pourcentages d'alcoolate formé en fonction du temps. On observe dans toutes les réactions étudiées que le rapport des intégrations des signaux t-BuO et MeCd de l'alcoolate formé reste constant, et égal au rapport 3/1. Aucun des solvants employés ne masque par ses propres signaux ceux de l'alcoolate, de l'alcool et du cadmien.

Dismutation de l'alcoolate

10 mmoles de MeCdO-t-Bu à la concentration 1 M dans l'éther diéthylique sont préparés par action de 10 mmoles de Me_2Cd sur 10 mmoles de t-BuOH.

Après 4 h 15 de reflux sous azote sec, le spectre de RMN de la solution obtenue indique qu'il ne reste pratiquement plus de Me_2Cd . Après encore 3 h au reflux de l'éther, on chauffe cet alcoolate sous 0.5 mm Hg à 40° pendant 2 h. On obtient un résidu blanc qui jaunit progressivement. Le spectre de RMN et un test à l'iode benzénique de la partie volatile piégée dans de l'azote liquide indiquent que la solution ne contient que des traces de Me_2Cd .

Le résidu d'évaporation se redissout dans l'éther. La spectre de RMN de la solution est identique à celui obtenu avant évaporation.

En chauffant un mélange de MeCdO-t-Bu et de Me_2Cd en solution 1 *M* dans l'éther au reflux pendant plusieurs heures, le spectre de RMN n'évolue pas.

Comparaison des deux protolyses

(a) En l'absence d'halogénure métallique

Par réaction de 10 mmoles de Me_2Cd sur 10 mmoles de t-BuOH en solution dans Et_2O (10 cm^3 de solution), on obtient en quelques heures une solution dont le spectre de RMN indique qu'elle ne contient plus de Me_2Cd . Après plusieurs jours au reflux, le rapport d'intensité des signaux t-Bu de l'alcool t-butylique et de t-BuOCdMe reste constant.

Pour la même réaction faite dans une solution benzénique deux fois plus diluée en présence de 0.5 cm^3 de cyclohexane, on ne voit plus les signaux de Me_2Cd par RMN après 1 h 30 à 40°. Après 21 h, le rapport d'intensité du signal t-Bu de l'alcool t-butylique à celui du cyclohexane est le même qu'après 1 h 30.

(b) En présence de MgBr_2

On prépare un mélange de 10 mmoles de MeCdO-t-Bu , de 10 mmoles de t-BuOH et de 0.5 cm^3 de cyclohexane et on complète à 20 cm^3 avec Et_2O . On enregistre le spectre de RMN du mélange. On ajoute 0.1 cm^3 de solution environ 2.5 *M* de MgBr_2 dans Et_2O . Après 23 h à 40°, le rapport d'intensité du signal t-Bu de l'alcool t-butylique au signal du cyclohexane est le même qu'avant adjonction de MgBr_2 . Dans les mêmes conditions, la protolyse de Me_2Cd est rapide. Si on ajoute 0.3 cm^3 de solution étherée de MgBr_2 après 29 h à 40°, le même rapport reste à peu près inchangé, mais les signaux de MeCdO-t-Bu diminuent en intensité par rapport aux autres, ce qui peut correspondre à la formation de MeCdBr , pratiquement insoluble dans Et_2O .

Remerciements

Nous remercions vivement Messieurs les Professeurs M. Gielen et H. Coudane, ainsi que Monsieur N. Spassky pour de fructueuses discussions, leurs conseils et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références

- 1 G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane et P. Fréon, C.R. Acad. Sci. Paris, 262 (1966) 655.
- 2 G. Emptoz et F. Huet, J. Organometal. Chem., 55 (1973) C61, et Communication à l'Assemblée Ann. Soc. Chim. France, Marseille, 1973.
- 3 A. Jubier, G. Emptoz, E. Henry-Basch et P. Fréon, Bull. Soc. Chim. France, (1969) 2032.
- 4 J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth et R.E. Dessy, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 1221.
- 5 R.E. Dessy, J.H. Wotiz et C.A. Hollingsworth, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 358.
- 6 O.Y. Okhlobystin et L.I. Zakharkin, Zh. Obsch. Khim., 36 (1966) 1734.
- 7 E.A. Jeffery et T. Mole, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 393.
- 8 G.E. Coates et A. Lauder, J. Chem. Soc., A, (1966) 264.
- 9 E.A. Jeffery et T. Mole, Austral. J. Chem., 21 (1968) 1187.
- 10 C.R. McCoy et A.L. Allred, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 912.
- 11 W. Strohmeier, K. Hümpfer, K. Miltenberger et F. Seifert, Z. Elektrochem., 63 (1959) 537.
- 12 A.A. Frost et R.G. Pearson, Kinetics and mechanism, Wiley, New York, 1961.
- 13 M.H. Abraham et J.A. Hill, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 11.

- 14 M. Gielen, *Accounts Chem. Res.*, 6 (1973) 198.
- 15 A. Deffieux, M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, *Makromol. Chem.*, 175 (1974) 339.
- 16 A. Deffieux, M. Sepulchre et N. Spassky, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 311.
- 17 M. Gielen et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173.
- 18 H. Coudane, E. Henry-Basch, J. Michel, B. Marx, F. Huet et P. Fréon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262 (1966) 861.
- 19 J.R. Sanders et E.C. Ashby, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 277.
- 20 A.B. Kuchkarov et N.I. Shukin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, (1954) 470.
- 21 G.A. Olah, *Friedel-Crafts and related reactions*, Vol. 1, Interscience, New York, 1963.
- 22 F. Huet, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 1415.
- 23 K.N. Campbell et B.K. Campbell, *Organic Synth.*, 30 (1950) 15.
- 24 F. Huet, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 1426.
- 25 H. Guérin, *Traité de manipulation et d'analyse des gaz*, Masson, Paris, (1952) 111.