

Journal of Organometallic Chemistry, 362 (1989) 237–242
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09439

Synthèse et réactivité de quelques organozinciques dans des solvants peu courants en chimie organométallique

Joseph Grondin, Mohammed Sebban, Philippe Vottero

Ecole Normale Supérieure, BP 541, Marrakech (Maroc)

Hubert Blancou et Auguste Commeyras

*Laboratoire de Chimie Organique, U.A. C.N.R.S. 1097, Hétérochimie et Aminoacides,
U.S.T.L. Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)*

(Reçu le 25 juillet 1988)

Abstract

The use of solvents strange to organometallic chemistry viz. carbonic or phosphoric esters, or sulfolane allows zinc to react with organic halides, which are usually unreactive towards this metal. The reactions of the organozinc compounds thus synthesised (alkylzinc bromides, n-octylzinc chloride, phenylzinc iodide) have been studied.

Résumé

En utilisant des solvants peu courants en chimie organométallique – ester (carbonique ou phosphorique), sulfolane – des halogénures organiques réputés peu ou pas réactifs face au zinc ont réagi avec ce métal. La réactivité des organozinciques ainsi formés (bromures d'alkylzinc, chlorure de n-octylzinc, iodure de phénylzinc) a été étudiée.

Introduction

Premiers organométalliques utilisés en synthèse, les organozinciques [1] furent rapidement supplantés par les organomagnésiens.

Les difficultés dans la généralisation des réactions organozinciques à partir des iodures d'alkyle aux autres halogénures [2] apparaissent comme un des éléments expliquant le succès de la voir magnésienne.

Quelques rares tentatives pour s'affranchir des iodures ont cependant eu lieu. Des bromures d'alkylzinc, par exemple, ont été préparés dans le diméthylformamide par Bucourt et Joly [3], ainsi que par Zakharkin et Ikhlobystin [4]. En opérant dans

l'hexaméthylphosphorotriamide, Boissieras et coll. [5] sont parvenus à synthétiser des chlorures d'alkylzinc, puis à les utiliser dans un procédé d'alkylation de dérivés du silicium et de l'étain.

Hormis ces quelques essais, le bromure ou le chlorure d'alkylzinc était obtenu uniquement par une réaction d'échange entre un organométallique très réactif (organomagnésien par exemple) et un halogénure de zinc.

Cette voie a aussi été utilisée en série aromatique. Plus récemment Rieke et coll. [6] signalaient la formation de bromure de phénylzinc en utilisant un zinc préparé in situ.

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus en faisant réagir des bromures d'alkyle, le chlorure de n-octyl, mais aussi l'iodure de phényle avec un couple zinc-cuivre dispersé dans des solvants inhabituels à la chimie organométallique: ester (carbonique ou phosphorique), et sulfolane.

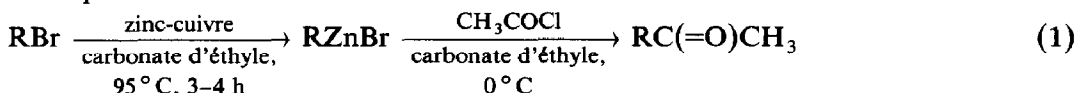
La formation de l'organozincique a été mise en évidence, soit par réaction avec un chlorure d'acide conduisant à une cétone, soit par hydrolyse produisant l'alcane correspondant.

Résultats

Après avoir étudié la réactivité de différents bromures d'alkyle dans le solvant carbonate d'éthyle, nous avons envisagé la réactivité d'un halogénure modèle: le bromure de n-butyle dans divers solvants.

(a) Bromure d'alkylzinc

(a1) *Dans le carbonate d'éthyle.* L'addition au couple zinc-cuivre dispersé dans ce solvant, d'une quantité équimoléculaire par rapport au zinc d'un bromure d'alkyle RBr ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 3, 4, 5, 6$) conduit à la formation in situ du bromure d'alkylzinc. Celui-ci mis en présence de chlorure d'acétyle donne la cétone correspondante selon:



Les rendements en cétone sont regroupés dans le Tableau 1.

(a2) *Dans d'autres solvants.* Suivant une méthodologie identique (éq. 2), dans divers solvants, le bromure de n-butyle conduit à l'hexanone-2 avec les rendements

Tableau 1

Rendements en cétones obtenues lors de la réaction du chlorure d'acétyle avec quelques bromures d'alkyle en présence de couple Zn-Cu dans le carbonate d'éthyle

Bromures d'alkyle	Cétones	
	Isolées	Rendements (%) ^a
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C(=O)CH ₃	58
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ Br	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ C(=O)CH ₃	41
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ Br	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ C(=O)CH ₃	43
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ Br	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ C(=O)CH ₃	51

^a Par rapport au chlorure d'acétyle.

Tableau 2

Rendements en hexanone-2 formée selon les réactions 2

Solvants	Rendements en hexanone-2 (%) ^a
Carbonate d'éthylène	33
Pyrocarbonate d'éthyle	35
Phosphate de n-butyle	31
Sulfolane	27

^a Par rapport au chlorure d'acétylène.

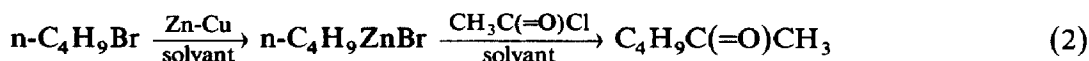
Tableau 3

Rendements en n-octane obtenu par hydrolyse du chlorure de n-octylzinc

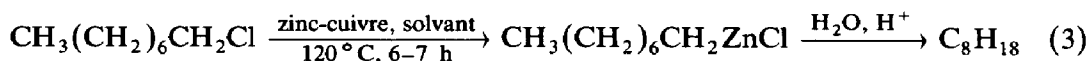
Solvants	Rendements en n-octane (%) ^a
Carbonate d'éthyle	71
Carbonate d'éthylène	59
Pyrocarbonate d'éthyle	82
Phosphate de n-butyle	61 ^b
Sulfolane	49
Diméthylsulfoxyde	65

^a Par rapport au chlorure de n-octyle. ^b Il a été isolé, en outre, du n-butanol avec un rendement de 16.5% exprimé par rapport au chlorure de n-octyle.

reproduits dans le Tableau 2.



(b) *Chlorure de n-octylzinc.* La formation de cet organométallique à partir du chlorure de n-octyle a été mise en évidence par hydrolyse du milieu. Les rendements en n-octane obtenu selon la réaction 3 sont regroupés dans le Tableau 3.



(c) *Iodure de phénylzinc.* L'iodobenzène réagit avec le couple zinc-cuivre dispersé dans les divers solvants pour produire l'iodure de phénylzinc. Ce dernier, par

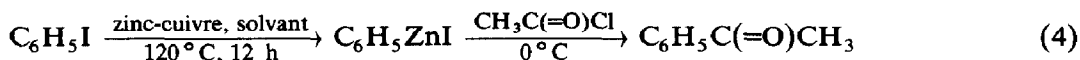
Tableau 4

Rendements en acétophénone lors de la réaction de l'iodure de phénylzinc avec le chlorure d'acétylène

Solvants	Rendements en acétophénone (%) ^a
Carbonate d'éthyle	26
Carbonate d'éthylène	15
Pyrocarbonate d'éthyle	10
Phosphate de n-butyle	35 ^b
Sulfolane	10

^a Par rapport au chlorure d'acétylène. ^b Il a été isolé, en outre, de l'iodure de n-butyle, de l'acétate de n-butyle et du benzène avec des rendements respectifs de 27.6, 21.7 et 2%, exprimés par rapport à l'iodure de phényle.

réaction avec le chlorure d'acétyle mène à l'acétophénone suivant la réaction 4 avec les rendements réunis dans le Tableau 4.



Discussion

Les résultats que nous venons de présenter montrent qu'il est possible de s'affranchir de l'iodure d'alkyle pour préparer un organozincique pour peu que des solvants appropriés soient judicieusement choisis. Le chlore et le brome étant les halogènes industriels par excellence, l'emploi des dérivés organiques chlorés et bromés dans la préparation des organozinciques présente un intérêt évident. L'utilisation de solvants particuliers: esters (carboniques ou phosphoriques) et sulfolane évite le recours à la réaction d'échange.

Dans le cas des bromures d'alkyles, nous avons constaté que, pour un même solvant, une variation de la longueur de la chaîne carbonée n'influe pratiquement pas sur les rendements en cétone obtenue. Sur ce plan, nos résultats diffèrent de ceux de Zakharkin et Ikhlobystin [4] qui signalaient une diminution du rendement lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'halogénure d'alkyle augmente. Il est à remarquer que Bucourt et Joly [3] ont obtenu des résultats conformes à ceux que nous venons de présenter.

Pour un bromure d'alkyle donné, si nous changeons de solvant, le rendement en cétone ne varie guère. On peut y voir des potentialités voisines dans l'aptitude de ces solvants à favoriser la formation de l'organozincique.

Le remplacement du bromure d'alkyle par un chlorure dans la formation de l'organozincique nécessite des températures plus élevées, reflétant la moindre réactivité des chlorures organiques dans les synthèses organométalliques. Des rendements appréciables en n-octane sont cependant obtenus.

Quant à l'iodure de phényle, il était considéré comme inerte vis-à-vis du zinc. Nous avons pu l'engager dans une réaction organozincique avec toutefois des rendements modestes.

Notons enfin que seules, certaines réactions effectuées dans le solvant phosphate de n-butyle ont conduit à des produits secondaires provenant de la réactivité de l'organozincique vis-à-vis du solvant.

Ainsi, par exemple, la formation de l'iodure de n-butyle (Tableau 4) peut-elle être expliquée: soit par une réaction de substitution du groupement phosphate par les ions iodures présents dans le milieu, soit par réaction de ces mêmes ions iodures avec du n-butanol (voir Tableau 3).

La formation de n-butanol peut être consécutive à l'attaque nucléophile de l'organométallique sur le phosphore du groupement phosphate, comme cela a été démontré dans des travaux antérieurs [7].

Conclusion

Nous avons pu préparer des organozinciques dans des solvants jusque là, peu employés en chimie organométallique: ester (carbonique ou phosphorique), sulfolane, puis étudier leur réactivité dans ces mêmes milieux.

Beaucoup plus facilement accessibles sur le plan industriel que les iodures, les bromures et chlorures d'alkyle qui étaient réputés peu réactifs face au zinc, réagissent par voie organozincique dans les solvants que nous avons utilisés.

Nous avons réussi aussi à engager un iodure d'aryle: l'iodure de phényle, dans ce même type de réaction alors qu'il était considéré comme inerte vis-à-vis du zinc.

Certes, les rendements présentés peuvent être optimisés, mais à travers ces résultats préliminaires, la possibilité d'employer des solvants autres que les solvants habituels de la chimie organométallique, avec les organozinciques, laisse entrevoir de nouvelles perspectives dans le domaine de la synthèse.

Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 360 L ainsi que sur un appareil VARIAN EM 360 A.

Les analyses chromatographiques sont réalisées sur un chromatographe INTER-SMAT IGC 120 FL, à ionisation de flamme, équipé d'une colonne SE30 de longueur 1.5 m et de diamètre 1/8 de pouce ou d'une colonne Carbowax 20M de longueur 2 m et de diamètre 1/8 de pouce.

Le carbonate d'éthyle, le pyrocarbonate d'éthyle et le phosphate de n-butyle sont déshydratés avant utilisation par séjour prolongé sur tamis moléculaire 3 Å. Le sulfolane et le carbonate d'éthylène sont distillés sous pression réduite et sous atmosphère d'azote juste avant leur utilisation.

Le bromure de n-propyle et le chlorure de n-octyle sont préparés suivant les modalités décrites dans la littérature [8]: le bromure de n-propyle par traitement du propanol-1 avec un mélange d'acide bromhydrique et d'acide sulfurique et le chlorure de n-octyle par réaction avec le chlorure de thionyle.

Tous les autres produits utilisés sont des produits commerciaux.

(a) Préparation du couple métallique

180 mg (9.9×10^{-4} mole) d'acétate de cuivre sont dissous dans 10 cm³ d'acide acétique porté à ébullition. On verse la solution bouillante sur 5 g (0.076 mole) de zinc en poudre, le mélange étant agité vigoureusement. Le couple métallique est récupéré par décantation. On évapore ensuite l'acide acétique restant sous pression réduite. Le couple zinc-cuivre ainsi préparé est dispersé dans 25 cm³ de solvant, prêt à l'emploi.

(b) Réaction

(b1) *Bromure d'alkylzinc.* 0.076 mole de bromure d'alkyle fraîchement distillé (soit CH₃CH₂CH₂Br 9.3 g; CH₃(CH₂)₂CH₂Br 10.4 g; CH₃(CH₂)₃CH₂Br 11.4 g; CH₃(CH₂)₄CH₂Br 10.6 g) dilué dans 5 cm³ de solvant est ajouté au couple zinc-cuivre dispersé par une agitation vigoureuse dans le même solvant (25 cm³). A la fin de l'addition, le mélange est porté à une température de 95 °C pendant 3 à 4 h jusqu'à disparition totale du zinc. Puis, il est refroidi jusqu'à 0 °C.

A cette température 0.06 mole (4.7 g) de chlorure d'acétylène récemment distillé, dilué dans 4 cm³ de solvant lui est additionné au goutte à goutte. L'agitation sera maintenue jusqu'à retour à la température ambiante. La réaction terminée, le milieu réactionnel après avoir été acidifié, est extrait à l'éther éthylique; les produits sont récupérés par distillation.

(b2) *Iodure de phénylzinc* (0.076 mole, 15.5 g). Même mode opératoire qu'en b1 mais température de 120°C pendant 12 h.

(b3) *Chlorure de n-octylzinc*. Le chlorure de n-octyle (0.076 mole, 11.2 g) réagit avec le couple zinc-cuivre selon la procédure décrite en b1 à une température de 120°C pendant 6 à 7 h. Le milieu est alors hydrolysé et le n-octane recueilli par distillation (Eb 124–125°C/760 mmHg).

(c) Identification

Les produits distillés sont identifiés par chromatographie en phase vapeur et comparaison spectrale RMN ^1H avec des échantillons authentiques. De plus, pour les cétones, l'analyse est confirmée par comparaison des points de fusion du dérivé caractéristique dinitro-2,4 phénylhydrazone avec ceux décrits dans la littérature [8].

Références

- 1 E. Frankland, Ann., 71 (1849) 213.
- 2 (a) N.I. Sheverdina et K.A. Kocheskov, Methods of Elemento Organic Chemistry, Vol. 3, North-Holland Publ., Amsterdam, 1967; (b) E.E. Blaise, Bull. Soc. Chim. Fr., 9 (1911) 1.
- 3 (a) R. Joly et R. Bucourt, Brevet Français 1236116, 1960; (b) R. Joly et R. Bucourt, Brevet U.S. 3040079 (1962).
- 4 L.I. Zakharkin et O.Yu. Ikhlobystin, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk., (1963) 193.
- 5 J. Boissieras, B. Delarue et M. Lafort, Brevet Français 547432, 1967.
- 6 R.D. Rieke, S.J. Uhm et P.M. Hudnall, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1973) 269.
- 7 (a) H. Gilman et C.C. Vernon, J. Am. Chem. Soc., 48 (1926) 1063; (b) H. Gilman et J. Robinson, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 48 (1929) 328; (c) K.D. Berlin et M.E. Peterson, J. Org. Chem., 32 (1967) 125 et réf. citées; (d) S. Bénéfice-Malouet, H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., 30 (1985) 171.
- 8 A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, Longman, Londres, 1970, p. 274, p. 277, p. 346.