

166. Etudes sur les composés organométalliques

Partie XX¹⁾

Sélectivité de l'addition 1,4 de composés benzyliques du titane IV avec la benzylidèneacétone

par Daniel Roulet, José Capéros et André Jacot-Guillarmod*

Institut de chimie de l'Université, 51, avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel

(15.VI.84)

Studies of Organometallic Compounds. XX. Selectivity of 1,4-Addition of Benzyltitanium Compounds with Benzylidenacetone

Summary

Tetrabenzyltitanium and dialkoxydibenzyltitanium compounds give essentially 1,4-addition with *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one.

1. Introduction. – Les études consacrées aux monoalkyltrialcoxydes de titane ou de zirconium ont mis en évidence une sélectivité réactionnelle, par exemple face aux aldéhydes et aux cétones [1], ou encore dans la compétition de l'addition 1,2 ou 1,4 avec les dérivés carbonylés α,β -insaturés [2] [3]. Ainsi, le méthyltriisopropoxyde de titane donne essentiellement le produit résultant de l'addition 1,2 avec le *trans*-cinnamaldéhyde [2].

Avec les organomagnésiens et la benzylidèneacétone (*trans*-phényl-4-butène-3-one-2), cette compétition paraît dépendre en grande partie de l'état d'association du réactif, les espèces monomères favorisant l'addition 1-4 [4].

Dans le présent travail, nous avons confronté les réactivités du tétrabenzyltitane, de dibenzylalcoxydes de titane, du dibenzylmagnésium et de l'organomagnésien mixte, vis-à-vis de la benzylidèneacétone. Nous avons étudié notamment l'influence du mode de l'adjonction des réactifs (directe ou inverse) dans la compétition de l'addition 1,2 et 1,4, pour tenir compte des facteurs de dilution, c'est-à-dire d'association des espèces métalliques.

2. Préparation des composés organométalliques. – Les composés étudiés ont été obtenus par alcoolyse stœchiométrique du tétrabenzyltitane en solution étherée ou pentanique [5], le tétrabenzyltitane étant lui-même obtenu par action du dibenzylmagnésium sur TiCl_4 dans le pentane [6].

3. Résultats et discussion. – Le tableau ci-après groupe les résultats obtenus. Dans tous les cas étudiés, le produit d'addition 1,4 est prépondérant. Avec le tétrabenzylti-


¹⁾ Partie XIX, v. [5].

tane cette proportion atteint 85% et cela quels que soient le solvant et le mode d'addition (addition directe: benzylidèneacétone sur organométallique ou addition inverse). Le tétrabenzyltitane doit donc réagir sous une seule forme vraisemblablement tétraédrique, comme l'indique sa structure cristalline [7]. Dans les conditions utilisées, il ne paraît pas devoir coordonner l'éther. En revanche, lors de l'emploi du dibenzylmagnésium de l'organomagnésien mixte ou encore des dibenzylalcoxydes de titane, le mode d'adjonction des réactifs a une nette influence sur l'évolution de la réaction. Le facteur de dilution des espèces métalliques favorise l'addition 1,4.

Il est intéressant de relever que la structure du dibenzyl-diéthoxytitane est celle d'un dimère à l'état cristallin [8] et en solution benzénique [9]. Cette constitution se retrouve avec les dibenzylalcoxydes de titane dérivés d'alcools primaires alors que ceux d'alcools secondaires sont monomères [5].

Précisions que l'utilisation d'un nombre croissant d'équivalents de benzylidèneacétone ne met pas en évidence une modification de la réactivité du tétrabenzyltitane. L'addition d'une faible quantité de pyridine entraîne une complexation instantanée du tétrabenzyltitane [10]. Ce complexe en suspension a conduit à la formation presque

Tableau. Réactivité d'organométalliques avec la benzylidèneacétone (BA). R = benzyle. Sauf mention spéciale, solvant: Et₂O.

No essai	Type de réaction	R engagé ^{a)} még.	BA engagée [mmol]	Temp. add. [°C]	BA restant [mmol]	Prod. 1,4 [mmol]	Prod. 1,2 [mmol]	1,4 [%]	1,2 [%]
1	MgRCl + BA	48,8	40	25	0,1	26,1	11,4	70	30
2	BA + RMgCl	37,1	40	25	2,8	13,4	9,8	58	42
3	MgRCl + BA dilué ^{b)}	48,4	50	25	0,4	36,8	18,6	66	34
4	MgR ₂ + BA	65,4	70	25	3,7	41,3	9,7	81	19
5	BA + MgR ₂	48	50	25	0,3	2,9	1,6	64	36
6	TiR ₄ + BA	26	26	-20	0	29,6	4,5	87	13
7	BA + TiR ₄	25,7	25,7	-20	0	29,4	4,5	87	13
8	TiR ₄ + BA	26,5	6,6	-20	0	7,1	1,3	85	15
9	TiR ₄ + BA	26,5	13,3	-20	0	15,9	2,5	86	14
10	TiR ₄ + BA	20,2	15,2	-20	0	16,6	3,0	85	15
11	TiR ₄ + BA ^{c)}	9,3	12	-20	0,9	9,3	1,6	85	15
12	BA + TiR ₄ ^{c)}	62	60	-20	0,5	57,2	9,9	85	15
13	TiR ₄ + 2 Et ₂ O + BA ^{c)}	69,6	70	-20	0,4	67,8	11,8	85	15
14	TiR ₄ + 2 py + BA ^{c)} ^{f)}	70	65	-20	0	73,2	3,7	95	5
15	TiR ₂ (OC ₂ H ₅) ₂ + BA	22,4	17	-20	0	12,9	4,6	74	26
16	BA + TiR ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	19	18	-20	2,7	10,5	5,9	64	36
17	TiR ₂ (O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ + BA	14,4	10,5	-20	0	11,4	1,9	85	15
18	BA + TiR ₂ (O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂	14,8	9,7	-20	0	8,4	2,5	77	23
19	TiR ₂ (O-C ₆ H ₅) ₂ + BA	5,1	5,1	0	0	4,2	1,0	80	20
20	TiR ₂  + BA ^{f)}	12,3	30	-10	8,9	10,4	5,1	67	33

^{a)} Considéré sur la base de l'analyse du cation métallique [6].

^{b)} Réactif organométallique dilué de 1 à 0,1M.

^{c)} Réaction effectuée dans le pentane.

^{d)} Réactif organométallique recristallisé dans le pentane.

^{e)} 2. éq. de pyridine par Ti ajoutés rapidement avant la réaction.

^{f)} Réactif organométallique en suspension.

quantitative (95%) du produit d'addition 1,4. Une observation similaire a déjà été faite lors de l'utilisation de diorganomagnésiens complexés à la pyridine [4], sans toutefois qu'un tel degré de sélectivité soit atteint.

Les auteurs remercient le Prof. R. Tabacchi de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Partie expérimentale

Remarques générales. Toutes les opérations sont conduites sous atmosphère inerte et sèche. Les réactifs sont purifiés avant l'emploi.

Méthode analytique. Les spectres RMN ont été enregistrés avec un appareil *Varian*, modèle *A 60A*, les spectres IR avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer*, modèle *521* et les spectres de masse avec un spectrographe *Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L* par introduction directe. Les dosages des produits d'addition ont été faits par CG.

Préparation du tétrabenzyltitane selon [6], des dibenzylidialcoxydes de titane selon [5]. – Isolement des produits d'addition 1,2 et 1,4. Des témoins ont été isolés par CG préparative (appareil *Perkin-Elmer F-21*; colonne *Carbowax 20M*, 5% sur *Chromosorb G*).

Méthyl-2-diphényl-1,4-butadiène-1,3 (produit d'addition 1,2 déshydraté). IR(CCl_4): 3050, 3025, 955, 685. $^1\text{H-RMN}(\text{CCl}_4)$: 2,10 (3H, CH_3); 6,35–6,75 (3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$); 7,22 (10H, 2 C_6H_5). SM: 220 (94, M^+), 205 (100), 128 (56), 91 (50).

Diphényl-4,5-pentanone-2. IR (CCl_4): 3050, 3025, 1710, 750, 695. $^1\text{H-RMN}$ (CCl_4): 1,86 (3H, CH_3); 2,61 (2H, CH_2-CO); 2,80 (2H, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); 3,38 (1H, CH); 7,08 (10H, 2 C_6H_5). SM: 238 (16, M^+), 181 (57), 180 (100), 147 (26), 104 (62), 103 (45), 91 (62), 43 (71).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.T. Reetz, *Topics Curr. Chem.* 106, 1 (1982).
- [2] B. Weidmann & D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63, 2451 (1980).
- [3] M.T. Reetz, *Nachr. Chem. Lab. Techn.* 29, 165 (1981).
- [4] G.J. Kubsky & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 54, 1571 (1971).
- [5] E.M. Meyer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 66, 898 (1983).
- [6] A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret, *Helv. Chim. Acta* 53, 1491 (1970).
- [7] I.W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia & G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3787 (1981).
- [8] H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* 58, 373 (1975).
- [9] U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* 26, 357 (1971).
- [10] R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta* 53, 1977 (1970).