

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES HALOGÉNURES D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

MICHEL LEFRANÇOIS ET YVONNE GAULT

Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, 14 Caen (France)

(Reçu le 3 octobre 1968)

SUMMARY

Not only ethene and ethane, but also many C₃ to C₆ hydrocarbons, mainly olefinic, are obtained in the pyrolysis of ethylmagnesium halides, prepared as films or in solution. Among these by-products, 1-butene is the major one. Several mechanisms are suggested to explain the products formed.

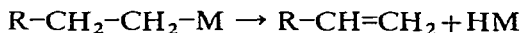
RÉSUMÉ

La pyrolyse des halogénures d'éthylmagnésium, préparés sur films ou en solution, conduit non seulement à l'éthylène et à l'éthane, mais aussi à de nombreux autres hydrocarbures surtout oléfiniques de 3 à 6 carbones, parmi lesquels prédomine le 1-butène. Des mécanismes sont proposés pour tenter de rendre compte de l'origine de ces différents polymères.

INTRODUCTION

Malgré la somme considérable des travaux consacrés aux réactifs de Grignard, l'étude de leur pyrolyse semble n'avoir suscité que peu d'intérêt.

Il a été montré que les halogénures d'éthyl- et de n-butylmagnésium ainsi que les dialkylmagnésiums correspondants se décomposent par chauffage dans le vide en hydrure de magnésium, et, respectivement, éthylène et 1-butène^{1,2,3}. Par leur comportement pyrolytique, les organo-magnésiens s'apparentent donc à la plupart des combinaisons alkylées* des métaux des groupes IA, IIA et IIIB, dont la décomposition thermique conduit principalement à l'hydrure du métal et à l'oléfine ayant même nombre d'atomes de carbone que le groupe alkyle originel:



L'oléfine est généralement accompagnée de quantités beaucoup plus faibles de la paraffine correspondante.

En cherchant à identifier, par diverses réactions, les magnésiens obtenus sur films aux réactifs de Grignard solvatés, nous avons observé que la pyrolyse du film de bromure d'éthylmagnésium conduisait non seulement à l'éthylène et à l'éthane,

* À l'exception des dérivés méthylés, qui se décomposent par une autre voie.

TABLEAU I. PRODUITS DE PYROLYSE DES HALOGENURES D'ÉTHYLMAGNÉSIIUM
Analyses par chromatographie gazeuse sur colonne de diméthylsulfolane.
Les coefficients indiqués pour les différents composés sont rapportés à la valeur 100 arbitrairement attribuée au 1-butène.

Expérience no.	1	2	3	4	5	6	7 ^a	8 ^b	9	10
Magnésien	EtMgBr	EtMgI	EtMgCl	EtMgBr	EtMgI	EtMgBr	EtMgBr	EtMgBr	EtMgBr	EtMgI
Mode de préparation	Film	Film	Film	Film	Film	Film	Film	Film	Film	Soln.
Température de la pyrolyse	180°	180°	275°	275°	275°	275°	275°	275°	275°	275°
Durée de la pyrolyse	12 h	12 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h
<i>Produits formés</i>										
C ₂ Ethylène	1766	2793	1490	529	639	713	2104	°	3872	1501
Ethane	215	279	203		118	106	587	°	507	123
C ₃ Propène	2.5	5.5	26	25.8	75.6	81.9	5.75		28.7	11
C ₄ n-Butane	16.8	31	29	18.7	36	31.5	40	21.8	18.8	17.2
1-Butène	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
trans-2-Butène	5	2.9	4.4	5.8	18.5	18.3	5.2	12.6	15.1	5.4
cis-2-Butène	3	2	2.6	3.5	11	11	3	7	12.6	3.3
C ₅ n-Pentane ^d	0	0	trace	trace	6.7	6.7	1.4	6	3.3	1.1
3-Méthyl-1-butène									0	trace
2-Méthyl-1-butène	1.5	1.1	4.3	3.7	18.4	17.4	1.8	15.5	17	6.2
1-Pentène	0.3	0.6	4.4	1.4	7.5	10.1	1.5	12.1	3.7	1.1
trans-2-Pentène	0.5	1.1	2.4	1.4	7.5	7.3	10.1	11	°	1.9
cis-2-Pentène	0.1	0.3	0.5	0.4	2.8	3.5	8.2	5	3.8	0.4
2-Méthyl-2-butène	0	0.1	0	0	0.2	trace	0	2	trace	0
C ₆ n-Hexane	trace	trace	0.4	0.5	6.1	13.2	trace	trace	0.8	trace
3-Méthylpentane	0.2	1	trace	trace	1.8	4.1	1.3	0	4	0.9
4-Méthylpentène	7.1	2.1	4.1	5.1	4.2	7.3	2.4	14.7	8.3	1.4
1-Hexène	2.3	0.8	6.3	2.2	°	5.3	2	trace	°	°
2-Méthyl-1-pentène	0	0	0	0	°	2.2	0	15.7	°	°
Composé non identifié ^f	0	0	0	0	°	5.8	0	0	0	0
2-Ethyl-1-butène	4.9	2	5.5	2.5	°	7.2	9.6	16.5	11.5	1
Éther éthylique	15.9	0.4	°	10	°	5	20.4	°		

^a Produits de pyrolyse éliminés au fur et à mesure de leur formation. Toutes les autres expériences ont été réalisées en système clos. ^b +C₃H₆; pyrolyse en présence de 50 mm Hg propylène. ^c Non analysé. ^d Sur DMS, n-pentane et 3-méthyl-1-butène ne sont pas séparés. Dans les expériences 9 et 10, l'absence de 3-méthyl-1-butène a été montrée par analyse sur silicone. ^e Présence éventuelle de ces composés masquée par la traîne du pic de l'éther. ^f Vraisemblablement un hexène d'après son temps de rétention.

mais aussi à des polymères hydrocarbonés⁴. Des résultats comparables ont été obtenus à partir du magnésien correspondant préparé en solution dans l'éther. L'analyse des produits secondaires de la pyrolyse et la recherche des mécanismes responsables de leur formation constituent l'objet de ce travail.

RÉSULTATS

Les résultats de 10 pyrolyses types, effectuées en différentes conditions, sont exposés dans le Tableau 1, où les proportions des différents composés obtenus (estimées d'après les aires de leurs pics de chromatographie gazeuse, détection par ionisation de flamme) sont rapportées à la valeur 100 arbitrairement attribuée au 1-butène qui est toujours le polymère prédominant. La reproductibilité de ces résultats est montrée par la comparaison des expériences 5 et 6.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que, dans tous les cas, à côté de l'éthylène et de l'éthane sont formés des hydrocarbures de 3 à 6 carbones. Le 1-butène prédomine sur l'ensemble de ces polymères, et les oléfines l'emportent largement sur les paraffines. Pentènes et hexènes possèdent des structures aussi bien normales que ramifiées; par contre l'isobutène n'a jamais été détecté (sauf à l'état de traces dans l'expérience 8). Aucun hydrocarbure possédant plus de 6 carbones n'a été décelé. Méthane et hydrogène ne sont formés qu'à l'état de traces.

Les pyrolysats des films magnésiens contiennent également, hormis les hydrocarbures, de l'éther éthylique ainsi que d'autres composés oxygénés non identifiés.

Des variations parfois importantes dans la composition du pyrolysat sont observées en fonction des conditions expérimentales. Ces variations ne concernent pas les rapports éthylène/éthane (Tableau 2) qui oscillent peu autour d'une moyenne

TABLEAU 2

ÉTHYLÈNE ET ÉTHANE DANS LES PYROLYSATS, EXPRIMÉS EN POURCENTS DE LA SOMME ÉTHYLÈNE + ÉTHANE
Analyses par chromatographie gazeuse sur colonne de silice.

Expérience no.	1	2	3	5	6	7	8	9	10	Et ₂ Mg 275° 4 h
Ethylène	87.8	90.3	88	87.5	88.2	78.2	88.4	92	91.9	55
Ethane	12.2	9.7	12	12.5	11.8	21.8	11.6	8	8.1	45

de 88/12, excepté pour l'expérience 7 (produits piégés) où ce rapport est légèrement modifié en faveur de l'éthane, et pour le diéthylmagnésium, où l'éthane est formé en quantités beaucoup plus importantes.

Température

Si le magnésien se décompose lentement dès 100° en fournissant déjà du butène aux côtés de l'éthylène et de l'éthane, l'emploi de températures plus élevées favorise la formation de tous les polymères (comparaison du rapport éthylène/1-butène dans les expériences 1 et 4, 2 et 5-6). Pour cette raison, la plupart de nos expériences ont été effectuées à 275°, limite supérieure permise par la stabilité thermiques de l'hydruure de magnésium, qui se décompose lui-même à partir de 280°¹.

Mode de préparation

Il n'y a pas de différence fondamentale entre les magnésiens préparés sur films ou en solution. Toutefois, la formation des polymères semble favorisée par la préparation des magnésiens sur films (comparaison des rapports éthylène/1-butène dans les expériences 4 et 9, 5-6 et 10). D'autre part, pour les pyrolyses à 275° de l'iodure d'éthylmagnésium, des quantités beaucoup plus importantes de propène sont obtenues à partir du film qu'à partir de la solution (expériences 5-6 et 10).

Halogène

La nature de l'halogène n'est pas indifférente à la composition du pyrolysats. A 275°, et pour les films, des quantités beaucoup plus importantes de propène sont obtenues à partir de l'iodure (expériences 5 et 6) qu'à partir du chlorure et du bromure (expériences 3 et 4); les pentènes et hexènes sont légèrement plus abondants à partir de l'iodure qu'à partir des autres halogénures. Des différences entre bromure et iodure se manifestent aussi pour les solutions.

Seules des expériences préliminaires ont été réalisées avec le diéthylmagnésium, à 275°. Ces pyrolysats ressemblent qualitativement à ceux des halogénures, mais s'en distinguent par un rapport éthylène/éthane beaucoup plus bas (Tableau 2) et une polymérisation beaucoup plus faible.

Autres facteurs

(1) La plupart de nos pyrolyses ont été réalisées en système clos, les gaz formés n'étant prélevés qu'en fin d'expérience, après pyrolyse totale. Mais si les produits gazeux sont éliminés au fur et à mesure de leur formation par condensation dans un piège refroidi par l'azote liquide, la quantité globale des polymères formés se trouve notablement abaissée (expérience 7).

(2) La pyrolyse en présence de propylène se traduit par un accroissement du taux des pentènes et hexènes (expérience 8).

(3) Toutes les expériences décrites dans le Tableau 1 ont été réalisées avec un vide de 10^{-6} mm sur le magnésien avant pyrolyse. L'emploi d'un vide primaire ou insuffisant conduit à des quantités très inférieures de polymères et, dans l'ensemble, à des résultats irreproductibles.

Cinétique

Bien que cette étude soit basée sur des résultats purement analytiques, les courbes produits/temps obtenues pour la pyrolyse du film de bromure d'éthylmagnésium à 170° (à 275° la réaction est beaucoup trop rapide pour qu'il soit possible d'en saisir les stades initiaux), en suivant l'apparition et la croissance des masses caractéristiques au spectrographe de masse, indiquent que:

- (a) Les quatre composés principaux: éthylène, éthane, butène, butane sont formés initialement. Il n'est pas possible de dire si l'apparition tardive des autres composés est effectivement telle ou si elle correspond seulement à un seuil de concentration rendant leur présence détectable.
- (b) La formation de l'éther et des composés oxygénés débute également dès l'origine.
- (c) La formation d'éthane est plus rapide que celle d'éthylène au début de la pyrolyse, puis devient plus lente dans les stades ultérieurs (Fig. 1). Il semble de plus que

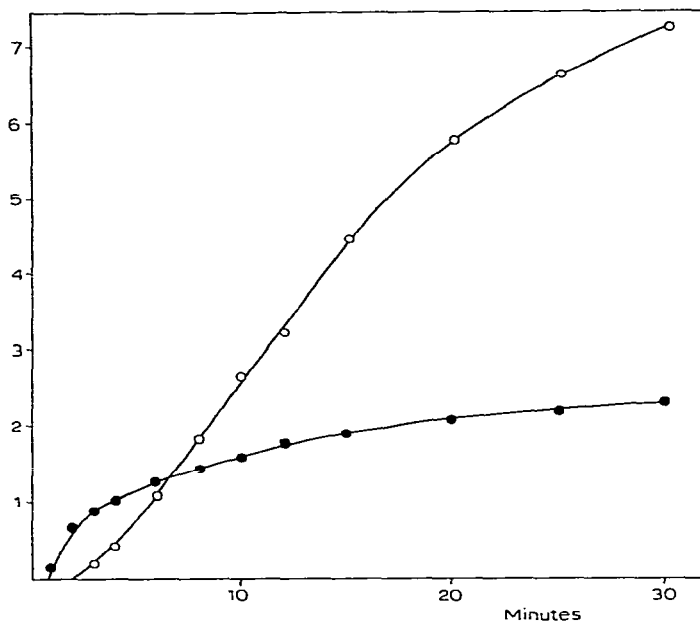


Fig. 1. Formations initiales d'éthylène et d'éthane au cours de la pyrolyse du film de bromure d'éthylmagnésium à 170°. En ordonnées, unités arbitraires basées sur les hauteurs corrigées des pics des spectrogrammes de masse et compte tenu des sensibilités relatives des deux composés. ● Ethane, ○ Ethylène.

l'éthylène apparaisse avec un léger retard sur l'éthane, mais ceci ne pourrait être confirmé que par l'emploi d'un système de détection rapide.

Hydrolyse des résidus de pyrolyse

Les gaz dégagés lors de l'hydrolyse par la vapeur d'eau des résidus de pyrolyse sont composés principalement d'une fraction non condensable, exempte de méthane, exclusivement constituée d'hydrogène, et d'une fraction condensable mineure. Dans cette dernière, qui contient également, mais en proportions irrégulières, la plupart des composés présents dans le pyrolysate, les produits principaux sont l'acétylène et le propyne, en rapports variables (Tableau 3); de faibles quantités d'allène ont aussi été identifiées.

TABLEAU 3

ACÉTYLÈNE ET PROPYNE DANS LES HYDROLYSATS DES RÉSIDUS DE PYROLYSE, EXPRIMÉS EN POURCENTS DE LA SOMME ACÉTYLÈNE + PROPYNE

Analyses par chromatographie gazeuse sur colonne de diméthylsulfolane.

Expérience no.	1	3	4	5	9
Acétylène	46.3	27	20	67	20
Propyne	53.7	73	80	33	80

DISCUSSION

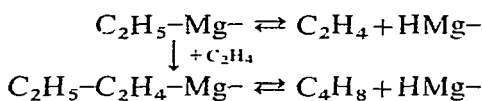
Ethylène

La réaction principale, conduisant à l'éthylène, étant bien connue, nous nous bornerons à rappeler que le mécanisme généralement admis pour cette réaction est un processus intramoléculaire concerté par l'intermédiaire d'un état de transition à 4 centres, faisant intervenir l'un des atomes d'hydrogène portés par le carbone situé en β du magnésium^{2,10,22}:

*1-Butène*

Dans nos pyrolyses, le 1-butène est toujours le produit secondaire prédominant; son importance atteint parfois celle de l'éthane. Sa formation est favorisée par la préparation du magnésien sur film en l'absence de solvant, et par la pyrolyse à haute température; elle est inhibée par l'élimination continue des produits.

La seule réaction pouvant logiquement rendre compte de l'origine du 1-butène et de son importance dans le pyrolysat, est l'insertion d'une molécule d'éthylène (formé dans la réaction principale) dans la liaison C-Mg du magnésien, conduisant à un composé butylmagnésium intermédiaire qui se décompose en 1-butène:



Il ne s'agit de rien moins qu'un processus de croissance suivi d'un processus de déplacement, analogue à la réaction bien connue des organo-aluminiques avec les α -oléfines⁵.

Bien qu'il soit généralement admis que les organo-magnésiens ne réagissent pas avec les oléfines, ils manifestent cependant, quoiqu'à moindre degré, les propriétés des organo-aluminiques et peuvent oeuvrer, dans certaines conditions, comme catalyseurs de polymérisation des α -oléfines^{6,7,8}.

Avec les magnésiens comme avec les aluminiques, de fortes pressions d'éthylène sont nécessaires pour obtenir des polyéthylènes à longue chaîne, mais la première étape de ce processus: addition d'une molécule d'éthylène sur la liaison métal-carbone initiale, se produit déjà dans les conditions de basse pression de la pyrolyse. A nos résultats peuvent être comparés ceux des pyrolyses de l'éthyllithium⁹ et du triéthylaluminium¹⁰, où l'éthylène est également accompagné de 1-butène.

Dans le cas des magnésiens préparés en solution, la présence d'éther résiduel, qu'il est impossible d'éliminer totalement, apparaît exercer un léger effet inhibiteur sur ce processus; le rapport 1-butène/éthylène est plus élevé à partir des films que des solutions. Les premiers constituent donc des catalyseurs de polymérisation plus efficaces que les secondes. Cet effet, ici modéré, a un analogue: l'hydrure de lithium et d'aluminium en solution étherée ne réagit pas avec les oléfines alors qu'il constitue un catalyseur de polymérisation extrêmement efficace en l'absence d'éther⁵.

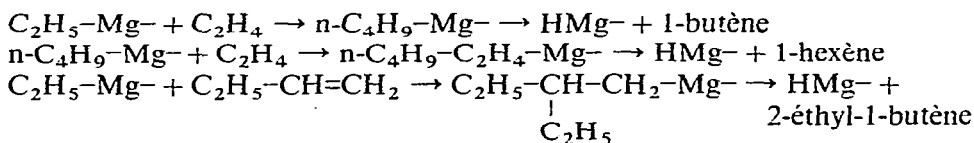
2-Butènes

L'isomérisation du 1-butène en 2-butène a déjà été observée au cours de la pyrolyse d'autres organo-métalliques^{10,11}. Ceci semble devoir être rapproché du fait qu'au cours de la polymérisation de l'éthylène par les organo-aluminiques sont également obtenues, à côté des α-oléfinnes prédominantes, de faibles quantités d'oléfinnes à double liaison interne, attribuées à la réaddition lente de Al-H selon une orientation anti-Markownikoff^{5,12,13a}. Les 2-butènes obtenus dans les pyrolyses représentent vraisemblablement des produits d'isomérisation suivant un processus analogue.

Hexènes

Trois hexènes prédominent dans nos pyrolysats : 1-hexène, 2-éthyl-1-butène et 4-méthyl-1-pentène.

Les réactions suivantes, observées également avec l'éthylène et le triéthyl-aluminium^{13b}, pourraient être tenues pour responsables de la formation des deux premiers :



Mais le 4-méthyl-1-pentène n'a jamais été observé parmi la fraction hexénique formée à partir de l'éthylène avec les trialkylaluminiums. Il ne serait possible d'expliquer sa présence suivant un mécanisme semblable que par l'addition d'éthylène sur un composé isobutylmagnésium, hypothèse qui doit être rejetée en raison de l'absence totale d'isobutène dans tous les pyrolysats. Le problème de l'origine du 4-méthyl-1-pentène reste donc entièrement posé.

On remarquera par ailleurs, lorsque la pyrolyse est réalisée en présence de propylène (expérience 8), une augmentation sensible de la proportion des hexènes. Cette augmentation est presque une création pour le 2-méthyl-1-pentène, qui n'a été décelé que dans l'expérience 5 où précisément le propylène produit in situ est le plus abondant. Le 2-méthyl-1-pentène peut être attribué à la dimérisation du propylène catalysée par le magnésien ; ce même hexène est également formé à partir du propylène en présence de n'importe quel organo-aluminique⁵ et aussi en présence de diéthylmagnésium^{7b}.

Mais l'augmentation du 4-méthyl-1-pentène et du 2-éthyl-1-butène, ainsi que la quasi-disparition du 1-hexène, dans l'expérience 8, restent difficiles à expliquer.

Propylène

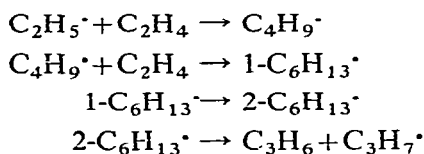
Les observations suivantes méritent d'être soulignées : (a) La formation du propylène est hautement influencée par la température. (b) Le propylène est particulièrement abondant dans le pyrolysat de l'iodure d'éthylmagnésium film à 275° (expériences 5 et 6) où il atteint presque l'ordre de grandeur du 1-butène. (c) Il n'y a pas de corrélation entre les quantités de propène et de 1-butène, ce qui suggère que ces deux composés sont produits par des mécanismes différents. (d) La formation de propène est presque complètement inhibée lorsque les produits de pyrolyse sont

éliminés au fur et à mesure de leur formation (expérience 7), ce qui suggère que le propylène est formé à partir de l'éthylène.

Il est impossible d'expliquer l'origine du propylène par la séquence de réactions de polymérisation ionique responsable de la formation du groupe butènes-hexènes.

Par contre, l'influence favorable de la température, ainsi que l'aptitude connue des iodures à initier des réactions radicalaires, encouragent l'hypothèse d'un mécanisme par chaînes de radicaux libres, succédant à la décomposition homolytique partielle du magnésien en magnésium et radicaux éthyle. Ce mode de décomposition, en métal et radicaux libres, est celui des combinaisons organiques du Pb, du Hg, et autres métaux lourds; dans ces cas les produits obtenus sont ceux qui résultent des réactions mutuelles des radicaux. Mais dans nos pyrolyses l'éthylène constitue toujours de loin le produit principal.

Le mécanisme suivant paraît seul capable d'expliquer logiquement l'origine du propène et ses variations avec les conditions expérimentales :

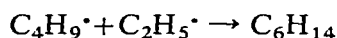


Ce mécanisme, proposé par Kossiakoff et Rice¹⁴, a été invoqué par différents auteurs pour expliquer l'obtention de propène à l'issue de réactions entre radicaux éthyle et éthylène, à des températures voisines de celles de nos pyrolyses et avec des concentrations élevées d'éthylène^{15,16,17,18}.

L'addition successive de plusieurs molécules d'éthylène a été prouvée par Sefton et Leroy¹⁶ par l'utilisation de radicaux éthyle marqués ¹⁴C. L'isomérisation facile des radicaux primaires à longue chaîne en radicaux secondaires et la tendance marquée de ces derniers à se décomposer en oléfines et radicaux plus petits, ont été mises en évidence par Kossiakoff et Rice¹⁴.

Les radicaux propyle produits simultanément pourraient soit être désactivés sur les parois, soit se combiner à des radicaux éthyle pour conduire aux faibles quantités de n-pentane observées, soit enfin se décomposer en éthylène et radicaux méthyle; ces derniers pourraient réagir à nouveau avec l'éthylène pour redonner du propène par une séquence de réactions similaires¹⁷.

En faveur de l'origine radicalaire du propène et de l'importance relative des réactions radicalaires dans la pyrolyse du film d'iodure d'éthyl-magnésium à haute température (expériences 5 et 6) on pourra noter dans ces pyrolysats la valeur plus élevée du n-hexane qui n'est formé qu'à l'état de traces dans les autres cas, et qui pourrait provenir soit de la recombinaison de deux radicaux propyle, soit, plus vraisemblablement, de la recombinaison butyle-éthyle¹⁹ :

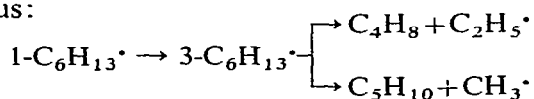


Pentènes

Le pentène prédominant dans la plupart des cas est le 2-méthyl-1-butène, suivi de près par le 1-pentène et le *trans*-2-pentène.

Une séquence de réactions analogues à celle qui conduit au propène pourrait

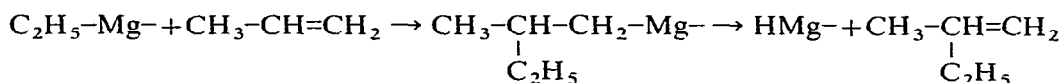
être invoquée pour rendre compte de l'origine d'une partie des butènes et pentènes obtenus :



La faible importance de celles-ci comparée à celle des réactions qui conduisent au propène par l'intermédiaire de radicaux 2-hexyle n'est pas inattendue, puisque l'isomérisation des radicaux 1-hexyle en 3-hexyle est probablement plus difficile¹⁴, mais leur participation semble plausible en raison de la relative abondance des pentènes dans les expériences 5 et 6.

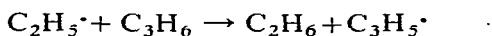
Cependant, les résultats de l'expérience 8, où le propène n'est pas un produit de réaction mais est ajouté dans le milieu, et où les pentènes sont également plus abondants, suggèrent que ces derniers pourraient être également formés par une autre voie, non pas parallèlement au propylène mais à ses dépens.

Pour le 2-méthyl-1-butène, cette autre voie pourrait être la réaction suivante, analogue à celle du propène avec le triéthylaluminium :

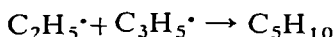


Il est plus difficile d'appliquer cette réaction aux n-pentènes : une addition anti-Markownikoff du magnésien sur le propylène ne saurait concurrencer l'addition normale.

Une autre possibilité serait la réaction :



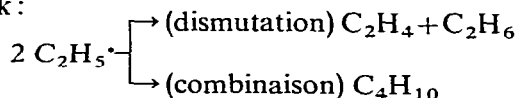
généralement admise pour rendre compte du rôle inhibiteur du propène à l'égard des réactions radicalaires en chaîne²⁰, suivie de :



Ethane

Nous avons été amenés à supposer l'existence de radicaux libres au cours de la pyrolyse essentiellement sur la base de la formation de propène. Une étude récente de la pyrolyse du triéthylaluminium¹⁰ dont les résultats sont en plusieurs points comparables aux nôtres (mais où la formation de propène n'a pas été observée) a conduit ses auteurs à envisager également, mais sur des bases différentes, l'intervention d'un mécanisme radicalaire pour expliquer notamment l'origine de l'éthane. La formation plus rapide d'éthane que d'éthylène au début de la pyrolyse suggère effectivement que ces deux composés sont formés par des réactions indépendantes*.

Mais le mécanisme radicalaire, proposé d'ailleurs avec réserves par Smith et Wartik :



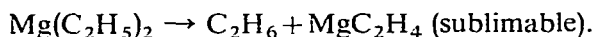
* Un effet analogue avait déjà été observé pour les couples éthylène/éthane formés dans les pyrolyses de l'éthylsodium²¹ et du triéthylaluminium¹⁰ et pour le couple butène/butane formé dans celle du n-butyl-lithium²².

ne pourrait rendre compte, dans leur cas comme dans le nôtre, que d'une très faible partie de l'éthane formé, en raison des quantités mineures de butane observées tant dans la pyrolyse du magnésien que dans celle de l'aluminique (à supposer, ce qui est loin d'être certain, que le butane soit produit uniquement par voie radicalaire). En effet, les résultats de nombreuses études concordent pour attribuer au rapport dis/com des radicaux éthyle, quelles que soient leur source et les conditions expérimentales, une valeur moyenne²³ de 0.15.

Toute autre réaction radicalaire (ainsi l'abstraction d'hydrogène par des radicaux éthyle) paraît également improbable étant données les faibles variations du rapport éthylène/éthane observées dans nos expériences.

Plusieurs autres mécanismes ont été invoqués par différents auteurs pour tenter d'expliquer la formation du carbure saturé qui accompagne l'oléfine principale de la pyrolyse :

Wiberg et Bauer² avaient proposé la réaction suivante dans le cas du diéthylmagnésium :



mais il a été montré que le composé sublimable était en réalité l'éthoxyde d'éthylmagnésium²⁴—et une autre réaction de nature mal définie dans le cas des halogénures. L'hypothèse de la métallation de l'oléfine principale par l'organo-métallique, plausible dans le cas des alkylolithiums^{22,25}, ne peut être appliquée aux magnésiens et ne rend d'ailleurs pas compte des résultats cinétiques qui montrent que la paraffine n'est pas formée à partir de l'oléfine mais indépendamment. Celle d'une participation du solvant²² ne peut être retenue en raison de nos résultats obtenus avec des films.

Les résultats de ce travail ne permettent d'apporter aucune solution à ce problème ; la nature de la réaction conduisant à l'éthane reste encore à élucider.

n-Butane

Deux hypothèses peuvent être invoquées pour rendre compte de son origine :

- (a) Le butane résulte de la recombinaison de deux radicaux éthyle.
- (b) Le butane est le produit secondaire de la pyrolyse du magnésien butyle intermédiaire dont le 1-butène est le produit principal ; le butane serait au 1-butène ce que l'éthane est à l'éthylène.

Aucun argument décisif ne permet de choisir entre ces deux mécanismes ; tous deux sont plausibles, et il est possible qu'ils interviennent simultanément. En faveur d'une dualité de mécanismes, signalons que le rapport butane/1-butène obtenu pour la pyrolyse du film de bromure de *n*-butylmagnésium²⁶ à 280° est de 15/100 ; les rapports butane/butène obtenus ici sont toujours supérieurs à cette valeur.

Ether

La présence d'éther éthylique dans les pyrolysats des films est toujours observée, quelles que soient les précautions prises pour éliminer dans la mesure du possible toute source d'oxygène ; celui-ci ne peut être attribué qu'à des traces d'air occluses dans le magnésium.

Un effet analogue a été observé lors de la pyrolyse du film de bromure d'isopropylmagnésium, où ont été observées des quantités importantes d'éther isopropylique²⁶.

Une explication radicalaire a été envisagée; l'éther est effectivement l'un des produits possibles de réaction des radicaux éthyle avec l'oxygène^{23,27}, mais il devrait se former aussi de l'acétaldéhyde et de l'éthanol. Or ceux-ci ont été recherchés mais n'ont jamais pu être détectés dans nos pyrolysats. L'absence de ces composés ne permet pas non plus de retenir l'hypothèse de la pyrolyse d'un alcoolate, éventuellement formé par oxydation du magnésien.

Acétylène et propyne dans les hydrolysats des résidus de pyrolyse

Si l'hydrure de magnésium MgH_2 —ou l'hydrure mixte $MgXH$ —constitue la grande majorité du résidu de pyrolyse, l'obtention, par hydrolyse de celui-ci, de composés acétyléniques, semble mériter une attention particulière. Ces composés, toujours présents en proportions variables dans les hydrolysats, jamais décelés même à l'état de traces dans les pyrolysats, ne peuvent provenir que de l'hydrolyse des deux carbures de magnésium, MgC_2 et Mg_2C_3 ²⁸. Cette origine est confirmée par la présence dans tous les hydrolysats de faibles quantités d'allène dont Cordes²⁹ a montré qu'il était formé en tant que produit secondaire à côté du propyne dans l'hydrolyse de Mg_2C_3 .

L'acétylène et le propyne accompagné de faibles quantités d'allène sont également présent dans les hydrolysats des résidus de pyrolyse d'autres magnésiens (méthyle, n-propyle, isopropyle, films ou solutions), si bien que la formation de carbures de magnésium s'avère être un phénomène général au cours de la pyrolyse des magnésiens²⁶.

Cette formation de carbures de magnésium au cours de la pyrolyse aussi bien des films (où il subsiste du magnésium métallique) que des solutions (où il n'en subsiste pas) à des températures très inférieures à celles qui sont nécessaires à leur préparation, pourrait être imputée à des phénomènes radicalaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Préparation des magnésiens

Les magnésiens sur films ont été préparés suivant la technique déjà décrite⁴ et pyrolysés *in situ*. Il a été vérifié que les halogénures seuls ne subissent aucune modification dans les conditions de la pyrolyse de leur magnésien.

Les magnésiens en solution dans l'éther ont été préparés de la manière habituelle sous azote; environ 2 ml de solution titrant environ 1.7 mole/litre sont transférés sous azote dans l'enceinte réactionnelle connectée à un bâti à vide. L'excès de solvant est éliminé par pompage 24 h sous vide primaire, puis 24 à 48 heures sous vide secondaire, en chauffant éventuellement à 50–60°. Il convient de signaler qu'il est impossible d'éliminer de cette manière la totalité de l'éther, dont on retrouve encore des quantités importantes non seulement dans le pyrolysats, mais encore dans l'hydrolysats du résidu de pyrolyse. Le chauffage à 80–100° entraîne la décomposition partielle du magnésien sans conduire pour autant à l'élimination de la totalité de l'éther.

Le diéthylmagnésium utilisé pour des expériences préliminaires a été préparé par précipitation dioxanique d'une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium. Nous avons observé au cours de ces pyrolyses le sublimat blanc caractéristique décrit par Wiberg et Bauer².

Le magnésium utilisé dans la plupart des cas provient d'Eastman-Kodak.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec du magnésium spectroscopiquement pur Johnson–Matthey, ou Eastman–Kodak resublimé.

Température et durée des pyrolyses

La pyrolyse du film de bromure d'éthylmagnésium peut être constatée dès 100°. Nous avons évité à dessein de dépasser 280°. Nous n'avons pas essayé de faire varier la vitesse de chauffe, et la température a toujours été portée aussi rapidement que possible à la valeur désirée.

Les durées de 4 h à 275°, 12 h à 180°, sont supposées correspondre à la complétion de la pyrolyse, en raison de l'absence totale de tout dégagement gazeux nouveau si le chauffage est poursuivi à la même température pendant une durée supplémentaire équivalente. Dans les expériences où les variations de composition du pyrolysate ont été suivies par spectrométrie de masse, les hauteurs des pics ne varient plus après 4 h à 275°.

Analyse des produits

Après la fin de la pyrolyse, les produits gazeux sont soit condensés dans un piège refroidi par l'azote liquide, soit détendus. Des résultats identiques sont obtenus avec l'une ou l'autre méthode, donc il n'intervient pas dans le premier cas de condensation préférentielle des composés plus volatils.

Les produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie gazeuse (détection par ionisation de flamme) et spectrométrie de masse.

De nombreux essais nous ont conduit à adopter le diméthylsulfolane (DMS) comme étant le meilleur substrat pour la séparation des mélanges complexes d'hydrocarbures. La plupart des analyses ont été effectuées sur une colonne de 4.35 mm × 5 m de DMS (30% sur brique) oeuvrant à 0 et 25°. Nous avons utilisé également une colonne de 5 m de silicone, et une colonne de 50 cm de silice pour la séparation des C₂.

Les pics obtenus par chromatographie gazeuse ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillons authentiques sur DMS et silicone. comparaison du chromatogramme et du spectre de masse global, et dans certains cas, analyse par spectrographie de masse du pic recueilli après passage sur catharomètre.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre AEI MS 2G. Des électrons de 25 volts sont utilisés dans la chambre à ionisation.

Les courbes de la Fig. 1 ont été obtenues en connectant directement l'enceinte réactionnelle, par l'intermédiaire d'une fuite capillaire, à la source du spectrographe de masse³⁰.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. JOLIBOIS, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 155 (1912) 353.
- 2 E. WIBERG ET R. BAUER, *Z. Naturforsch.*, 5b (1950) 396; *Chem. Ber.*, 85 (1952) 593.
- 3 L. I. ZAKHARKIN, O. Y. OKHLOBYSTIN ET B. N. STRUNIN, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 349.
- 4 Y. GAULT, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 69.
- 5 K. ZIEGLER, in H. H. ZEISS (Ed.), *Organometallic Chemistry*, Reinhold, New York, 1960, p. 194.
- 6 M. J. ROEDEL, *U.S.* 2,475,520, July 5, 1949; *Chem. Abstr.*, 43 (1949) 9537c.
- 7 (a) K. ZIEGLER ET H. G. GELLERT, *Ger.* 883,067, July 13, 1953; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 12457b.
(b) K. ZIEGLER, *Ger.* 889,229, Sept. 7, 1953; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 12457c.

- 8 H. E. PODALL ET W. E. FOSTER, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1848.
- 9 K. ZIEGLER ET H. G. GELLERT, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 179.
- 10 W. L. SMITH ET T. WARTIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 629.
- 11 L. ROSENBLUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5016.
- 12 K. ZIEGLER, *Brennst.-Chem.*, 33 (1952) 193.
- 13 K. ZIEGLER, H. G. GELLERT ET COLL., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960); (a) p. 146, (b) p. 174.
- 14 A. KOSSIAKOFF ET F. O. RICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 590.
- 15 O. BEECK ET F. F. RUST, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 480.
- 16 V. B. SEFTON ET D. J. LE ROY, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 41.
- 17 A. S. GORDON ET J. R. MCNESBY, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 853.
- 18 C. P. QUINN, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 2543.
- 19 J. A. PINDER ET D. J. LE ROY, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 588.
F. W. LAMPE ET F. H. FIELD, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 995
- 20 E. W. R. STEACIE. *Atomic and Free Radical Reactions*. Reinhold. New York. 2ème éd.. 1954. p. 126.
- 21 W. H. CAROTHERS ET D. D. COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 588.
- 22 R. A. FINNEGAN ET H. W. KUTTA, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4138.
- 23 D. P. DINGLEY ET J. G. CALVERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 856.
- 24 W. H. BIRNKRAUT, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1074.
- 25 D. BRYCE-SMITH, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1712.
- 26 M. LEFRANÇOIS ET Y. GAULT, résultats non publiés.
- 27 J. C. J. THYNNE, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5882.
- 28 J. NOVAK, *Ber.*, 42 (1909) 4209.
- 29 J. F. CORDES ET K. WINTERSBERGER, *Z. Naturforsch.*, 12b (1957) 136.
- 30 C. KEMBALL, *Proc. Roy. Soc., A*, 207 (1951) 539.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 7-19