

Preliminary communication

Comparaison entre la protolyse du diméthylcadmium et celle d'un alcoolate mixte.

Étude des équilibres et des réactions d'échange.

G. EMPTOZ et F. HUET

Laboratoire de Chimie Organométallique, bat. 411, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

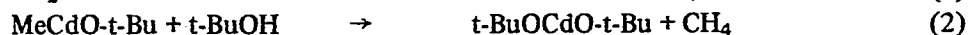
(Reçu le 18 mai 1973)

SUMMARY

PMR studies show that $\text{CH}_3\text{CdOC}(\text{CH}_3)_3$ is formed more rapidly than symmetrical alkoxide from $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Spectra of $\text{CH}_3\text{CdOC}(\text{CH}_3)_3$ in different solvents show that this product is less solvated than $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$. An interpretation based on exchange of methyl groups in various cases is proposed.

La réaction des organocadmiens symétriques R_2Cd sur des alcools $\text{R}'\text{-OH}$ conduit à des alcoolates mixtes $\text{RCdOR}'^{1,2}$. C'est généralement une substitution électrophile avec coordination préalable³ mais le mécanisme dépend du solvant et de la composition du mélange réactionnel⁴. Dans le cas de MeCdO-t-Bu nous avons étudié par RMN les différentes réactions pouvant se produire parallèlement à cette formation.

On peut schématiser les principales possibilités envisageables de la façon suivante:



Quand on suit par RMN protonique l'évolution de la réaction de Me_2Cd sur deux équivalents de t-BuOH à 40° dans le benzène ou l'éther diéthylique on voit diminuer les signaux de Me_2Cd et de t-BuOH et apparaître ceux de MeCdO-t-Bu . Le mélange évolue jusqu'à la 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 $0.5 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$) disparaît complètement en $1\frac{1}{2}$ h mais on n'observe plus de disparition notable de t-BuOH pendant les 24 h qui suivent. Dans l'éther, la protolyse est plus lente mais on peut faire des constatations

analogues. La réaction 1 est donc beaucoup plus rapide que la réaction 2.

L'échange dans l'équilibre 3, s'il existe, est lent puisqu'on observe deux signaux différents pour les méthyles liés au cadmium dans l'organocadmien et l'alcoolate. Il est très déplacé vers MeCdO-t-Bu car, même en chauffant longtemps cet alcoolate à 40°, on ne voit pas apparaître, en RMN, de Me₂Cd. De plus, en chauffant 2 h l'alcoolate à 40° sous 0.5 mm de mercure, on ne piège pas de quantité notable de Me₂Cd dans de l'azote liquide.

Les équilibres du type 4 peuvent se produire. Dans le cas de MeCdO-t-Bu², en solution dans le benzène, le degré d'association est de deux. Par contre, Me₂Cd, en solution diluée dans le même solvant, est monomère⁵. Et₂Cd est également monomère dans le cyclohexane, le benzène et le dioxane⁶.

Une association entre Me₂Cd et MeCdO-t-Bu, du type de celle envisagée dans d'autres cas⁷, doit être assez limitée ici d'après les résultats que nous avons obtenus pour les vitesses d'échange de groupes méthyle (cf. plus loin). L'association entre Me₂Cd et t-BuOH représente un état intermédiaire de la réaction 1 (S_{EC} ou S_{EC})^{3,4}. Enfin une association entre MeCdO-t-Bu et t-BuOH se produit peut-être mais n'a pas été mise en évidence.

Nous avons observé qu'en présence de MgBr₂, qui accélère les protolyses⁸, 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-BuOH en quantité équimoléculaire, le rapport des intensités des signaux t-butyle de t-BuOH et d'un étalon interne, le cyclohexane, reste pratiquement constant pendant 23 h à 40°. Dans les mêmes conditions, la protolyse de Me₂Cd est rapide. Le rôle de MgBr₂ doit être assez complexe; en sa présence de nombreuses associations et évolutions peuvent être envisagées. Il se peut, en particulier, que l'équilibre suivant se produise avec précipitation de MeCdBr:



ce qui expliquerait la disparition partielle des signaux de l'alcoolate, mais ce problème n'a pas été résolu. Des évolutions de ce type ont déjà été étudiées dans le cas d'alcoolates de magnésium^{9,10}.

Les déplacements chimiques des signaux de MeCdO-t-Bu (Tableau 1) dépendent

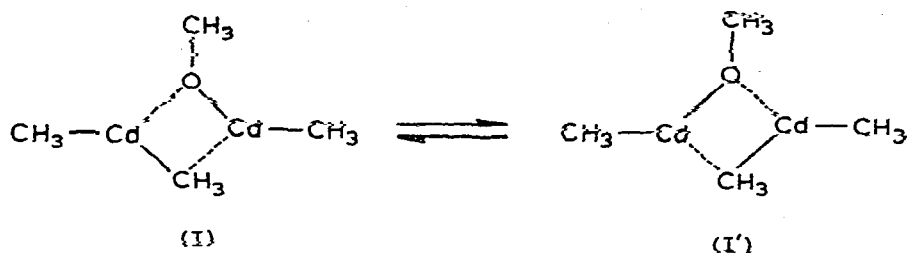
TABLEAU 1

SPECTRES DE RMN DE CH₃CdOC(CH₃)₃ DANS DIFFERENTS SOLVANTS (à 60 MHz)

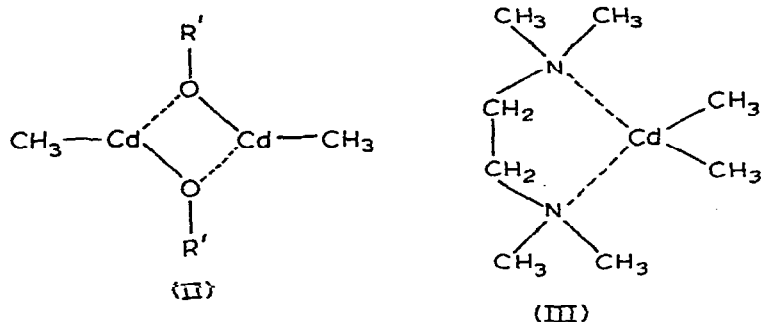
Solvants	$\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \nu[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (Hz)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \nu(\text{CH}_3)'$ (Hz)
n-C ₆ H ₁₄	4.95	100.05
HMPT	4.5	105
Et ₂ O	4.5	104
THF	4.5	103.5
DME	4.5	103
TMED	6	103

très peu du solvant alors que ceux de Me_2Cd en dépendent plus fortement¹¹, cela confirme¹ que cet alcoolate est peu solvate. Nous avons observé dans tous les cas les couplages des méthyles liés au cadmium dans l'alcoolate avec ^{111}Cd et ^{113}Cd . Ils sont du même ordre que ceux obtenus pour d'autres alcoolates dans le benzène ou le toluène².

L'accélération de ces échanges quand on ajoute une trace de méthanol à Me_2Cd ¹² a été expliquée⁷ par l'équilibre suivant:



Ce schéma d'échange explique bien pourquoi, dans les complexes de type II et III, les échanges sont lents.



Dans les complexes du type II^{1,2}, qui sont sous forme de dimère dans le cas où R' égale t-butyle¹, il n'existe que des ponts alcoxy entre deux atomes de cadmium. Les échanges de groupes méthyle entre ces deux atomes doivent donc être lents. Les complexes d'association entre R_2Cd et des solvants basiques ne sont pas très stables mais c'est avec les composés diazotés qu'ils le sont le plus^{11, 13, 14}. La formation du complexe III doit rendre plus difficile l'échange des groupes méthyle entre deux atomes de cadmium. Elle peut donc expliquer pourquoi le couplage entre les méthyles et ^{111}Cd et ^{113}Cd est parfaitement visible dans la TMED¹¹ alors que d'autres solvants basiques accélèrent au contraire l'échange^{11,12,15}.

Dans les réactions de Me_2Cd avec t-BuOH en proportions équimoléculaires dans différents solvants tous les prélèvements faits avant la fin de la réaction permettent d'observer les signaux de Me_2Cd et ceux de MeCdO-t-Bu . Pour l'alcoolate, les bandes de couplage sont toujours visibles, même au début de la réaction. Pour l'organocadmien le résultat est le même dans un solvant donné¹¹, qu'en l'absence d'alcoolate. La présence de

MeCdO-t-Bu n'a donc pas d'influence importante sur la vitesse d'échange des groupes méthyle dans Me₂Cd. Comme la formation d'un complexe du type I doit accélérer l'échange c'est donc qu'on obtient plutôt dans ce cas des complexes du type II.

En présence de MgBr₂ et pour un mélange de Me₂Cd et de MeCdO-t-Bu dans l'éther diéthylique, le spectre de l'alcoolate n'est pas modifié et celui de Me₂Cd est identique à celui obtenu dans les mêmes conditions en l'absence d'alcoolate¹¹, c'est-à-dire que les méthyles sont découplés de ¹¹¹Cd et ¹¹³Cd. La vitesse d'échange des groupes méthyle est donc augmentée pour Me₂Cd mais il n'y a pas d'augmentation mesurable pour MeCdO-t-Bu ni entre ce dernier et Me₂Cd.

La réaction de R₂Cd sur R'OH ne peut être suivie par RMN que si l'alcoolate formé a une solubilité suffisante et si les différents signaux sont bien séparés. Le cas particulier que nous avons étudié est très favorable, mais il est probable que les résultats obtenus sont en grande partie généralisables.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.E. Coates et A. Lauder, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 264.
- 2 E.A. Jeffery et T. Mole, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 1187.
- 3 A. Jubier, G. Emptoz, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 2032.
- 4 G. Emptoz et F. Huet, *Assemblée Ann. Soc. Chim. France*, Marseille, 1973, à paraître.
- 5 C.R. McCoy et A.L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 912.
- 6 W. Strohmeier, K. Hümpfner, K. Miltenberger et F. Seifert, *Z. Elektrochem.*, 63(1959) 537.
- 7 J.P. Oliver, *Advan. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 167.
- 8 G. Emptoz, E. Henry-Basch, H. Coudane et P. Fréon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262 (1966) 655.
- 9 E.C. Ashby, *Quart. Rev.*, 21 (1967) 259.
- 10 G.E. Coates, J.A. Heslop, M.E. Redwood et D. Ridley, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1118.
- 11 F. Huet, E. Henry-Basch et P. Fréon, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 1426.
- 12 N.S. Ham, E.A. Jeffery, T. Mole, J.K. Saunders et S.N. Stuart, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) P7.
- 13 K.H. Thiele et P. Zdunneck, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 331.
- 14 K.H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 8.
- 15 R.E. Dessy, F. Kaplan, G.R. Coe et R.M. Salinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1191.