

EFFETS DE SELS DANS LA REACTION DE TRIALKYLALUMINIUM AVEC LE BENZALDEHYDE

M. CHASTRETTE et R. AMOUROUX

Département de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université Claude Bernard Lyon I, 43, Boulevard du 11 novembre 1918 — 69100 Villeurbanne (France)

(Reçu le 5 octobre 1973)

Summary

Tetra-*n*-butylammonium halides and, to a lesser extent alkali fluorides, enhance the addition/reduction ratio in the reaction of trialkylaluminium with benzaldehyde in ether, and lower the reactivity of the organoaluminium compounds. These results are consistent with the existence of complexes between salts and organoaluminium compounds $[MX \cdot R_3Al (1/1) \text{ and } MX \cdot 2R_3Al (1/2)]$. The more stable the complex, the more important are the effects $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ and $NaF < KF < Bu_4NF$. The 1/1 complexes are more stable and less reactive than their corresponding 1/2 complexes.

Résumé

Les halogénures de tétra-*n*-butylammonium et, à un degré moindre, les fluorures alcalins diminuent la réactivité des trialkylaluminium envers le benzaldéhyde et accroissent le taux d'addition. Ces effets sont liés à l'existence de complexes entre l'organométallique et le sel; plus le complexe est stable, plus les effets sont importants ($I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ et $NaF < KF < Bu_4NF$). Le complexe 1/1 ($MX \cdot R_3Al$), plus stable, est moins réactif que le complexe 1/2 ($MX \cdot 2R_3Al$).

Introduction

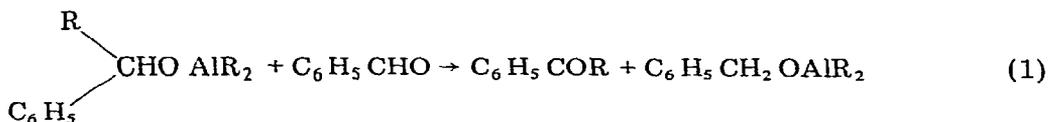
Nous avons montré précédemment que plusieurs réactions entre composés carbonylés et dérivés organométalliques de l'aluminium [1], du magnésium [2, 3] et du zinc [3, 4] sont sensibles à l'influence des halogénures de tétra-*n*-butylammonium. Quelque soit l'organométallique ces sels favorisent l'addition aux dépens de la réduction; cependant ils abaissent la réactivité du triéthylaluminium alors qu'ils augmentent celle du dipropylzinc. Une baisse de réactivité des organoaluminiques sous l'action de $MgBr_2$ a été également mise en évi-

dence par Namy, Henry-Basch et Freon [5]. Ayant admis précédemment qu'une complexation entre le sel et l'organométallique est à l'origine des effets observés, nous tentons dans ce travail de préciser des rapports entre la stoechiométrie et la stabilité des complexes sel-aluminium et leur réactivité envers le benzaldéhyde.

Contrairement aux complexes des dérivés organométalliques du magnésium et du zinc, les complexes sels-trialkylaluminium sont bien connus [6-8]; cependant l'étude de leur réactivité ne semble pas avoir encore été abordée. Nous devons à Ziegler et ses collaborateurs [6] la préparation et l'étude d'une série de complexes entre sels alcalins ou sels d'ammonium quaternaire et trialkyl-aluminium. Deux types de complexes ont été mis en évidence: complexe 1/1 ($\text{MX} \cdot \text{AlR}_3$) et complexe 1/2 ($\text{MX} \cdot 2\text{AlR}_3$) et leur stabilité a été reliée à la nature du cation et de l'anion du sel et à l'encombrement stérique des groupes alkyles liés à l'atome d'aluminium.

Nous avons étudié l'influence d'halogénures de tétra-n-butylammonium, de potassium et de sodium sur les réactions du tri-n-propylaluminium et du triéthylaluminium avec le benzaldéhyde dans l'éther. Pour un sel donné, nous avons également comparé, dans le cas du triéthylaluminium, la réactivité des complexes 1/1 et 1/2 correspondants.

À côté de la réaction de l'organoaluminique sur le benzaldéhyde qui conduit uniquement aux alcools d'addition et de réduction, nous avons observé la réaction d'oxydoréduction de Meerwein-Ponndorf entre l'alcoolate d'addition et le benzaldéhyde (eqn. 1).



Cette réaction est beaucoup moins rapide que celle de l'organoaluminique sur le benzaldéhyde et l'addition lente de l'aldéhyde à la solution organométallique permet d'en diminuer l'importance. Elle ne concerne que 1-2% du benzaldéhyde dans le cas de $n\text{-Pr}_3\text{Al}$ et 5-10% dans le cas de Et_3Al . La présence de sel n'affecte pas ces pourcentages. Une étude cinétique de la réaction n'étant pas possible dans ces conditions, nous avons apprécié la réactivité de l'organoaluminique en présence de sels en comparant les taux de réaction obtenus dans des conditions identiques après 2 heures de réaction. Les taux d'addition et de réduction, ainsi que les taux de réaction donnés par la suite ont été corrigés pour tenir compte de la réaction de Meerwein-Ponndorf*.

Résultats et discussion

(1) Influence de l'anion du sel

À l'exception de l'iodure, utilisé seulement avec Et_3Al , les halogénures de tétrabutylammonium se dissolvent facilement dans la solution étherée de l'un ou l'autre des dérivés organoaluminiques. Ces sels donnent donc avec $n\text{-Pr}_3\text{Al}$ ou Et_3Al des complexes stables en présence d'éther. Ziegler et coll. [6] ont déjà

* On compte comme addition la somme alcool d'addition + cétone et comme réduction la différence alcool de réduction - cétone. Le taux de réaction, égal au pourcentage de benzaldéhyde consommé diminué du pourcentage de cétone formée, ne correspond qu'à l'aldéhyde ayant réagi avec le trialkylaluminium.

TABLEAU 1

EFFETS DES HALOGENURES DE TETRABUTYLAMMONIUM SUR LA REACTION DE $n\text{-Pr}_3\text{Al}$ ET Et_3Al AVEC LE BENZALDEHYDE DANS L'ETHER $(\text{R}_3\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}/\text{sel} = 1/1/0.5)$

Réaction No.	Sel	R_3Al	Réaction (%)	Addition (%)	Réduction (%)
1	Aucun	$n\text{-Pr}_3\text{Al}$	92	16	84
2	Bu_4NBr	$n\text{-Pr}_3\text{Al}$	85	18	82
3	Bu_4NCl	$n\text{-Pr}_3\text{Al}$	51	23	77
4	Bu_4NF	$n\text{-Pr}_3\text{Al}$	26	31	69
5	Aucun	Et_3Al	90	73	27
6	Bu_4NI	Et_3Al	88	75	25
7	Bu_4NBr	Et_3Al	84	85	15
8	Bu_4NCl	Et_3Al	42	96	4
9	Bu_4NF	Et_3Al	30	97	3

observé que les complexes obtenus à partir des iodures d'ammonium quaternaire ne résistent pas à la solvolysse par l'éther. Il n'est donc pas surprenant de constater que Bu_4NI (réaction 6, Tableau 1) ne modifie pas les résultats obtenus sans sel (réaction 5). Au contraire, les autres halogénures de tétrabutylammonium abaissent notablement le taux de réaction et augmentent le taux d'addition dans les réactions 2–4 ($n\text{-Pr}_3\text{Al}$) et 7–9 (Et_3Al).

Quel que soit l'organoaluminique envisagé, l'importance de ces effets croît dans l'ordre $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Or, la stabilité des complexes [6] augmente, pour un cation donné, avec le pouvoir complexant de l'anion, selon la séquence $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Ainsi, plus le complexe est stable, plus la réaction est ralentie et plus l'addition est favorisée. Ce résultat corrobore l'hypothèse selon laquelle l'influence des sels résulte d'une coordination entre l'anion du sel et l'organométallique.

(2) Influence du cation du sel

Il ressort de ce qui précède que l'action des sels est liée à la stabilité des complexes qu'ils donnent avec l'aluminique. Celle-ci dépend en premier lieu de l'anion et de son pouvoir complexant vis à vis de l'atome d'aluminium. Cependant, pour un anion donné, elle dépend aussi [6] de la nature du cation, et en particulier de l'énergie de la liaison entre le cation et l'anion du sel.

Nous avons comparé les effets obtenus avec trois fluorures (sodium, potassium et tétrabutylammonium) dans la réaction entre le triéthylaluminium et le benzaldéhyde dans l'éther. Les résultats (Tableau 2) montrent que les effets sur la réactivité de l'organoaluminique et sur l'orientation de la réaction augmentent parallèlement à la stabilité des complexes, c'est-à-dire selon la séquence $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Bu}_4\text{N}^+$. Le fluorure de sodium (réaction 11) ne modifie pratiquement pas les résultats obtenus sans sel, sans doute parce que, malgré la complexation, l'ion F^- reste encore fortement lié au sodium, ce qui tend à diminuer son pouvoir complexant vis à vis de l'aluminique. Avec le fluorure de potassium, la dissociation entre le métal et l'ion fluorure, tout en étant plus marquée qu'avec NaF , reste insuffisante et les effets de KF sont encore modestes (réaction 10). Au contraire, dans le cas de Bu_4NF , l'anion F^- est beaucoup plus libre vis à vis du cation dont la taille et la charge délocalisée favorisent la dissociation du sel. Il en résulte une baisse de réactivité et une augmentation du taux d'addition importantes (réaction 9).

TABLEAU 2

INFLUENCE DU CATION DU SEL DANS LA REACTION $\text{Et}_3\text{Al}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ DANS L'ETHER

Réaction No.	Sel (0,5 équivalent)	Réaction (%)	Addition (%)	Réduction (%)
5	Sans sel	90	73	27
9	Bu_4NF	30	97	3
10	KF	72	80	20
11	NaF	85	72	28

(3) Influence de la nature de R dans R_3Al

Les résultats du Tableau 1 permettent, en outre, de comparer les deux organoaluminiques utilisés. Le tripropylaluminium est considérablement plus réducteur que son homologue. Ceci s'explique en partie par l'encombrement plus important des groupes propyles, mais surtout par une plus grande mobilité des hydrogènes en β de l'atome de métal.

En l'absence de sel ou en présence d'un sel donné, les taux de réaction obtenus avec $n\text{-Pr}_3\text{Al}$ et Et_3Al sont peu différents. Bien qu'on puisse penser [6] que les complexes sont plus stables avec Et_3Al qu'avec $n\text{-Pr}_3\text{Al}$, les groupes propyle et éthyle ne sont pas assez différenciés pour que cela apparaisse dans nos résultats. On peut néanmoins remarquer que l'action des sels en faveur de l'addition est plus marquée avec Et_3Al qu'avec $n\text{-Pr}_3\text{Al}$, surtout lorsque l'anion est assez gros comme dans Bu_4NBr (réactions 2 et 7).

(4) Influence de la quantité de sel: complexes 1/2 et 1/1

La diminution de la réactivité de l'organoaluminique additionné de 0,5 équivalent de Bu_4NCl ou Bu_4NBr est plus marquée dans la deuxième partie de la réaction que dans la première. Nous avons attribué [1] ce fait à l'existence de deux types de complexes (1/1 et 1/2).

Selon la nature du sel, mais aussi selon la proportion de sel introduit, l'organoaluminique peut exister sous trois formes: complexe 1/1 ($\text{MX}\cdot\text{AlR}_3$), complexe 1/2 ($\text{MX}\cdot 2\text{AlR}_3$) et éthérate ($\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{AlR}_3$). Par exemple, avec Bu_4NI (réaction 6), le triéthylaluminium réagit comme dans la réaction sans sel, c'est-à-dire principalement sous la forme d'éthérate. En présence d'un des autres halogénures de tétrabutylammonium le trialkylaluminium réagit différemment sous la forme de complexe avec le sel. Au début de la réaction, en présence de 0,5 équivalent de sel, le complexe 1/2 prédomine sans doute largement. Au cours de la réaction, le rapport molaire sel/aluminique augmente et le complexe 1/1 remplace peu à peu le complexe 1/2. Le ralentissement progressif de la réaction tend à montrer que le complexe 1/1 est moins réactif que le complexe 1/2. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait varier la quantité initiale de Bu_4NBr et de Bu_4NCl dans le triéthylaluminium (Tableau 3).

Le rendement élevé de la réaction 7 tend à montrer que dans le cas de Bu_4NBr le complexe 1/1 n'est pas beaucoup moins réactif que le complexe 1/2. Le taux de réaction encore élevé obtenu dans la réaction 12 (un équivalent de Bu_4NBr par équivalent de Et_3Al) semble d'ailleurs confirmer cette hypothèse. Cependant, on ne peut pas exclure que, même additionné d'un équivalent de sel, l'aluminique puisse se trouver partiellement sous forme de complexe 1/2 en équilibre avec le complexe 1/1. Ainsi, même dans l'hypothèse où le complexe

TABLEAU 3
INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SEL DANS LA REACTION $\text{Et}_3\text{Al}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

Réaction No.	Sel	Rapport molaire sel/ Et_3Al	Réaction (%)	Addition (%)	Réduction (%)
5	Aucun	0	90	73	27
7	Bu_4NBr	0.5	84	85	15
12	Bu_4NBr	1	72	85	15
13	Bu_4NCl	0.25	70	90	10
8	Bu_4NCl	0.5	42	96	4
14	Bu_4NCl	1	9 ^a	95	5

^a 30% après 20 heures de réaction.

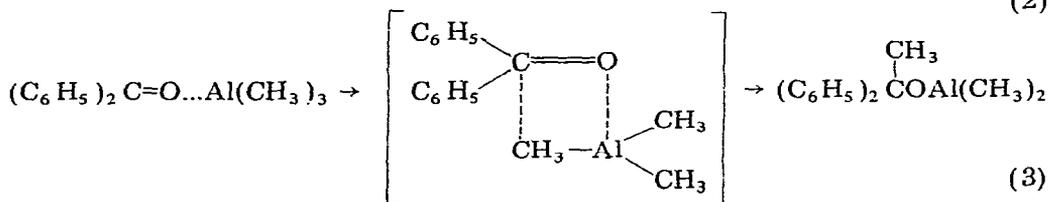
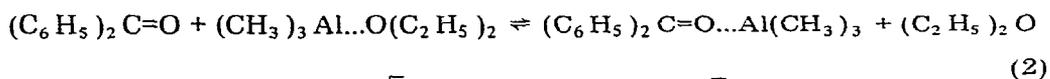
1/1 $\text{Bu}_4\text{NBr} \cdot \text{AlR}_3$ serait peu réactif, la présence du complexe 1/2 permettrait de justifier le rendement de 72% obtenu dans la réaction 12. Les taux d'addition et de réduction, identiques dans les réactions 7 et 12, sont compatibles avec cette dernière hypothèse.

En revanche, avec un équivalent de Bu_4NCl (réaction 14, Tableau 3), le taux de réaction qui ne dépasse pas 9% traduit sans ambiguïté la faible réactivité du complexe 1/1 $\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot \text{AlEt}_3$. Le fait qu'une partie au moins de ces 9% puisse être attribuée à la présence de petites quantités de complexe 1/2 ne fait que confirmer le défaut de réactivité du complexe 1/1. Dans la réaction 8, avec 0.5 équivalent de Bu_4NCl , le taux de réaction reste inférieur à 50%. Comme on pouvait s'y attendre, avec 0.25 équivalent de Bu_4NCl (réaction 13), la limite se situe vers 75% de réaction. Dans ce dernier cas, en effet, le milieu contient un mélange d'éthérate et de complexe 1/2 jusqu'à 50% de réaction. Entre 50 et 75% de réaction, le milieu réactionnel contient essentiellement un mélange de complexe 1/2 et 1/1, et à partir de 75% c'est le complexe 1/1 qui prédomine. Par suite, les résultats sont intermédiaires entre ceux de la réaction sans sel et ceux obtenus avec 0.5 équivalent de Bu_4NCl .

En ce qui concerne le fluorure de tétrabutylammonium (réactions 4 et 9, Tableau 1), il diminue fortement la réactivité du trialkylaluminium même dans le complexe 1/2.

Mécanismes de la réaction et de l'action des sels

Ashby et Laemmle [9] ont proposé, pour l'addition du triméthylaluminium sur la benzophénone dans l'éther, le mécanisme suivant (éqn. 2 et 3):



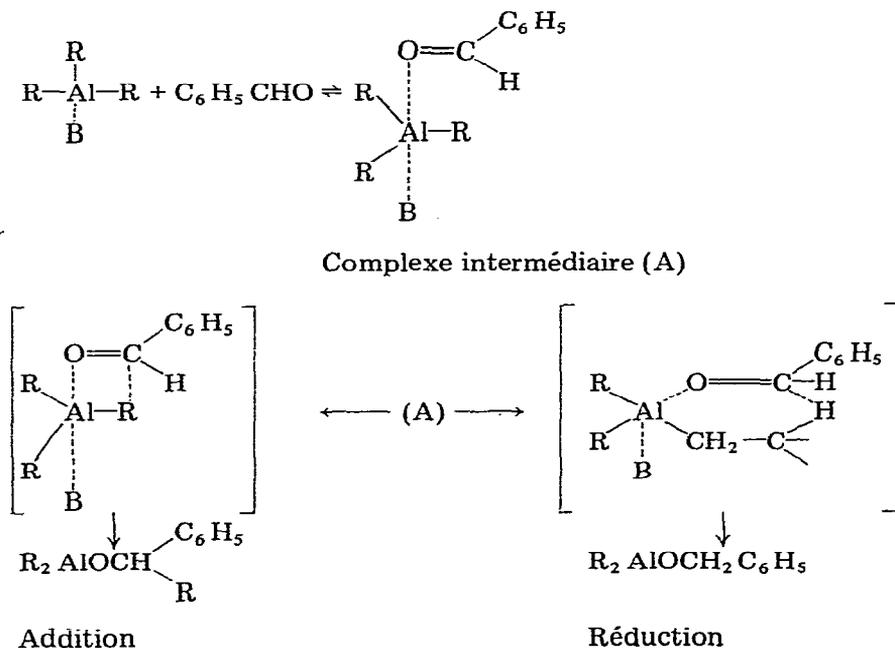
Dans une première étape, une molécule de cétone se complexe avec l'aluminique en chassant la molécule d'éther de l'éthérate (éqn. 2). Ce complexe évolue ensuite vers le produit d'addition par l'intermédiaire d'un état de transition à 4 centres (éqn. 3).

L'apparition d'une coloration jaune dès l'introduction du benzaldéhyde dans la solution organoaluminique indique, en effet, la formation d'un complexe aldéhyde-trialkylaluminium. Cette coloration disparaît peu à peu, par suite de la transformation du complexe en produits.

Lorsqu'un sel susceptible de complexer l'organoaluminique est présent, la coloration jaune n'est plus perceptible, ce qui suggère que la formation du complexe intermédiaire aldéhyde-aluminique est alors défavorisée. Dans cette hypothèse, la complexation du trialkylaluminium par un anion plus basique que l'éther gênerait la réaction au niveau de la formation du complexe intermédiaire. Plus la liaison entre l'atome d'aluminium et l'anion du sel est forte, plus la concentration du complexe aldéhyde-aluminique est faible et par conséquent plus la réaction est ralentie.

Pour expliquer l'action des sels en faveur de l'addition, on admet que l'anion du sel lié à l'aluminique est présent dans le complexe intermédiaire et dans les états de transition. Pour cela, on peut considérer que l'atome d'aluminium est pentacoordiné comme le montre le Schéma 1, dans lequel $B = Et_2O$, X^- ou R_3AlX^- et $R = n-Pr$ ou Et .

SCHEMA 1



La présence autour de l'atome d'aluminium de trois groupes alkyles et de l'anion du sel rend l'approche et la coordination de l'aldéhyde plus difficiles. Dans les complexes 1/2 (R_3Al complexé par R_3AlX^-) ou dans les complexes 1/1

(R_3Al complexé par X^-), les quatre liaisons autour de l'aluminium sont dirigées suivant les axes d'un tétraèdre [10]. La complexation de l'aldéhyde avec l'aluminique nécessite une déformation du tétraèdre et un allongement de la liaison entre l'atome d'aluminium et l'anion du sel, rendant ainsi plus accessible l'atome de métal. On conçoit que le relâchement de cette liaison devienne plus difficile lorsque l'anion possède un pouvoir complexant élevé. Le complexe intermédiaire évolue ensuite vers les produits d'addition ou de réduction. La présence de l'anion favorise l'addition en augmentant le caractère anionique des groupes alkyles liés au métal.

Malgré les apparences, le fait que les sels augmentent la réactivité des zinciques [4] et diminuent celle des aluminiques ne constitue pas une contradiction. L'atome d'aluminium dans AlR_3 ne peut se lier normalement qu'à un seul coordinaat (solvant, anion etc.), tandis que dans R_2Zn l'atome de zinc est capable d'assurer deux liaisons de coordination. En conséquence, la complexation sel-zincique laisse encore à l'aldéhyde la possibilité de se complexer et ne risque pas de gêner la réaction. L'expérience montre qu'au contraire elle la favorise.

Le mécanisme que nous proposons diffère très légèrement de celui de Ashby et Laemmle [9] en ce sens qu'il n'implique pas que l'aldéhyde ou la cétone chasse complètement la base (solvant ou sel) pour former le complexe intermédiaire. House et Oliver [11] étaient arrivés à une conclusion analogue pour expliquer l'action de ligandes bidentés en faveur de la réaction du diméthylmagnésium sur la benzophénone et avaient envisagé le passage par un état de transition comprenant un atome de magnésium pentacoordiné.

Conclusion

La modification de la réactivité des dérivés organoaluminiques sous l'action de sels nécessite, comme pour les autres organométalliques étudiés précédemment, une complexation préalable entre le sel et l'organométallique. Ceci est confirmé par le fait que l'influence des sels (baisse de réactivité, augmentation du taux d'addition) est liée à la stabilité des complexes. Ainsi les effets observés augmentent avec le pouvoir complexant de l'anion ($I^- < Br^- < Cl^- < F^-$) et avec la dissociation du sel ($NaF < KF < Bu_4NF$). D'autre part, la possibilité d'obtention de deux sortes de complexes de réactivité différente permet d'expliquer certains résultats. Le complexe 1/1, plus stable, est moins réactif que le complexe 1/2.

La baisse de réactivité en présence de sels observée avec les organoaluminiques, mais pas avec les dérivés des métaux du Groupe II, est due au fait que l'atome d'aluminium, trivalent, ne peut recevoir normalement qu'un seul coordinaat. Ce fait n'enlève rien au caractère général du phénomène. L'anion du sel, en se coordinaat à l'atome d'aluminium, gêne la formation du complexe intermédiaire entre l'organométallique et l'aldéhyde d'où un ralentissement de la réaction, mais favorise la réaction d'addition lors de la transformation du complexe en produits.

Partie expérimentale

Produits

Le tripropylaluminium (Schuchardt) et le triéthylaluminium (Fluka) ont été répartis dans des ampoules scellées sous azote et utilisés directement. Le benzaldéhyde a été distillé sous pression réduite et stocké sous azote. Tous les sels utilisés sont commerciaux, sauf le fluorure de tétrabutylammonium. Celui-ci a été préparé en neutralisant une solution aqueuse à 40% de Bu_4NOH par une solution aqueuse à 40% de HF. L'hydrate obtenu est recristallisé deux fois dans l'eau. La déshydratation complète du sel nécessite un séjour de plusieurs semaines sous vide, en présence de P_2O_5 . Bu_4NF est particulièrement hygroscopique; le sel anhydre fond vers 38° . Pour les autres sels un chauffage sous vide pendant 24 heures est suffisant.

Mode opératoire

Il est le même pour toutes les réactions et nous le décrivons à titre d'exemple dans le cas de la réaction 8 ($\text{Et}_3\text{Al} + 0.5 \text{Bu}_4\text{NCl}$).

Dans un réacteur de 250 ml, avec réfrigérant, arrivée d'azote et ampoule de coulée, plongeant dans un bain d'eau thermostaté à 20° , sont introduits 75 ml d'éther anhydre. On additionne le contenu d'une ampoule scellée de Et_3Al (0.075 mole). On ajoute ensuite 0.038 mole de Bu_4NCl . Après dissolution totale du sel, on introduit goutte à goutte en 90 minutes 25 ml d'une solution étherée de 0.075 mole de benzaldéhyde contenus dans l'ampoule de coulée. On effectue, à divers stades de la réaction, quelques prélèvements dont un 2 heures après l'introduction de la première goutte de benzaldéhyde.

Les prélèvements sont hydrolysés par une solution aqueuse de NaOH à 20% préalablement refroidie vers 0° , puis extraits trois fois à l'éther. Les phases étherées réunies sont séchées sur MgSO_4 et analysées en chromatographie en phase gazeuse.

Analyse des mélanges

Chaque prélèvement contient 4 produits: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{R})\text{HOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$ ($\text{R} = \text{Et}$ ou $n\text{-Pr}$). Les pourcentages molaires sont obtenus à partir des pourcentages des surfaces des pics correspondants, après un étalonnage à partir de mélanges de composition connue. Les analyses chromatographiques sont réalisées avec un appareil Intersmat IGC 12 ML couplé avec un intégrateur électronique LTT 8733 dans les conditions suivantes.

Produits de la réaction avec Et_3Al . Colonne: 10% Carbowax 20 M + 7% Apiézon M sur Chromosorb W 80/100 mesh (longueur 1.50 m; diamètre 3.2 mm; température 150°). Gaz vecteur: hydrogène (débit 40 ml/min).

Produits de la réaction avec $n\text{-Pr}_3\text{Al}$. Colonne: 20% DEGS sur chromosorb W 80/100 mesh (longueur 0.90 m; diamètre 3.2 mm; température 110°). Gaz vecteur: hydrogène (débit 50 ml/min).

Bibliographie

- 1 M. Chastrette et R. Amouroux, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C 56.
- 2 M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1970) 4348.
- 3 R. Amouroux, Thèse, Université Lyon I (1973).

- 4 M. Chastrette et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, 59 (1970) 5165.
- 5 J.L. Namy, E. Henry-Basch et P. Freon, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 268 (1969) 1607.
- 6 K. Ziegler, R. Koster, H. Lehmkuhl et K. Reinert, *Ann. Chem.*, 629 (1960) 33.
- 7 R. Dotzer, G. Raab, E. Todt et G. Urban, *Chem. Ing. Tech. Z.*, 36 (1964) 616.
- 8 F. Weller et K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 23.
- 9 E.C. Asbhy et J. Laemmle, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3398.
- 10 G. Allegra et G. Perego, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 185.
- 11 H.O. House et J.E. Oliver, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 929.