

Preliminary communication

REACTIVITE DE COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES. CONTROLE DE LA COMPETITION ADDITION/DEPROTONATION DANS LA REACTION DE NITRILES AVEC LE COMPLEXE $n\text{-PrMgBr-LiClO}_4$

M. CHASTRETTE, R. AMOUROUX et M. SUBIT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Chimie Organique, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69100 - Villeurbanne (France)

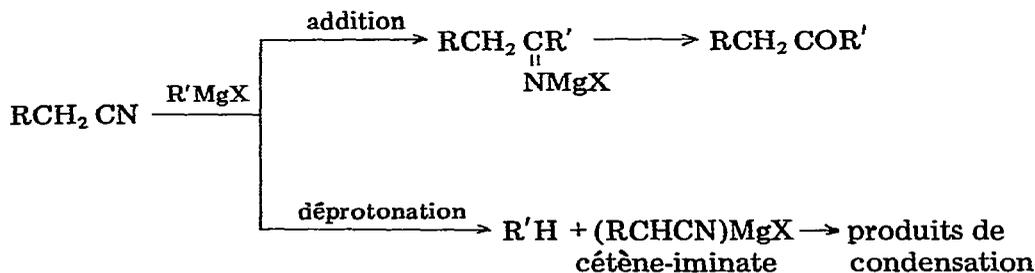
(Reçu le 11 juillet 1975)

Summary

The addition vs. deprotonation ratio in the reaction of nitriles with $n\text{-PrMgBr}$ is increased by complexation of the Grignard reagent with LiClO_4 . For nitriles having moderately labile α -hydrogen atoms the deprotonation reaction is almost completely suppressed; but for nitriles having very labile α -hydrogen atoms (CH_3CN , PhCH_2CN) yields in ketones are increased from 2 to 10-20%.

Dans le cadre d'une étude de la réactivité de complexes organométalliques nous présentons quelques résultats obtenus en faisant agir sur des nitriles le bromure de n -propylmagnésium complexé par LiClO_4 .

On sait que la réaction d'addition des magnésiens sur les nitriles est en compétition avec la réaction de déprotonation en α de la fonction [1 à 4]. La réaction de déprotonation (formation de cétène-iminat) est généralement suivie de condensation et entraîne des rendements en cétones bien souvent médiocres. Son importance dépend de l'acidité de l'atome d'hydrogène mobile du nitrile.



Les résultats obtenus dans la compétition addition/réduction lors de la réaction d'organomagnésien sur les cétones [5] nous ont incités à tenter de contrôler la compétition addition/déprotonation dans le cas des nitriles. Le sel qui accélère le plus la réaction d'addition sur le benzonitrile étant LiClO_4 [6], c'est celui que nous avons choisi pour complexer l'organomagnésien.

Les réactions sont effectuées dans l'éther à 20°C dans un réacteur de 250 ml sous atmosphère d'azote. Le perchlorate de lithium, déshydraté sous vide à 130°C, est introduit dans le réacteur puis dissout dans un peu d'éther. On ajoute 0.055 mole de magnésien. On agite le mélange pendant une heure, avant d'ajouter goutte à goutte pendant 30 minutes une solution étherée contenant 0.050 mole de nitrile. La quantité d'éther est calculée de manière à avoir des concentrations environ molaires en magnésien et en nitrile. Les pourcentages de produits indiqués dans le Tableau 1 sont évalués en CPV au moyen d'un étalon interne (anisole). Les rendements en cétones sont susceptibles d'être améliorés par une étude plus précise des conditions expérimentales.

TABLEAU 1

REACTIONS DE n-PrMgBr ET DU COMPLEXE n-PrMgBr— LiClO_4 AVEC DIVERS NITRILES

Nitriles	Essais no.	[sel] [RMgX]	Temps (h)	Nitrile ^a récupéré (%)	Cétone	Produits de condensation ^b (%)
n-PrCN	1	0	4.5	17	56	27
n-PrCN	2	0.5	4.5	9	89	2
EtCN	3	0	6	5	52	43
EtCN	4	0.5	6	2	85	13
EtCN	5	1.2	6	0	91	9
CH ₃ CN	6	0	5.5	0	2	98
CH ₃ CN	7	1.2	6	0	15	85
CH ₃ CN	8	2	3	0	20	80
PhCH ₂ CN	9	0	6.5	5	2	93
PhCH ₂ CN	10	1.2	6	32	10	58
PhCH ₂ CN	11	2	3	32	13	55

^aNitrile n'ayant pas réagi et nitrile régénéré par hydrolyse du cétène-iminat. ^b β -Cétonitrile obtenu par condensation du cétène-iminat sur le nitrile et produits plus lourds non identifiés

Nous distinguerons deux cas:

(a) *Nitriles dont les hydrogènes en α sont peu mobiles.* Avec ces nitriles (par exemple EtCN et n-PrCN) la déprotonation est importante, mais non prépondérante, les rendements en cétone étant de l'ordre de 50 %. L'utilisation du complexe réactif de Grignard— LiClO_4 permet de supprimer presque entièrement la déprotonation. Nous donnons dans le Tableau 1 les résultats concernant la réaction du butyronitrile (essais 1 et 2) et du propionitrile (essais 3, 4 et 5) avec le bromure de n-propylmagnésium complexé ou non par le perchlorate de lithium.

(b) *Nitriles dont les hydrogènes en α sont très mobiles.* Des nitriles comme CH_3CN (essai 6) et PhCH_2CN (essai 9) ne donnent que 1 à 2% de cétone dans les conditions habituelles, la compétition étant entièrement en faveur de la déprotonation. Le Tableau 1 montre qu'en complexant le réactif

de Grignard par le perchlorate de lithium (essais 7, 8, 10 et 11) on peut atteindre des rendements en cétone de 10 à 20 %, malheureusement encore trop faibles pour les applications en synthèse.

L'effet produit par le sel pourrait être dû à la complexation avec le nitrile. Nous avons montré précédemment qu'il n'en est rien et que le sel forme un complexe 1/1 avec le réactif de Grignard [6]. Ce complexe possède une réactivité très grande qui se traduit par une accélération très nette de la réaction d'addition sur le benzonitrile. Nous avons admis que la complexation de l'organométallique par l'anion du sel entraîne une augmentation de la charge sur le carbone lié à l'atome de métal [5,6].

Dans la compétition addition/déprotonation, il est probable que la complexation augmente la vitesse de l'addition sans modifier beaucoup celle de la réaction de déprotonation*. Ceci indiquerait que la complexation par le sel rend le magnésien plus nucléophile sans augmenter sa basicité.

Nous poursuivons notre étude pour tenter de préciser ces derniers points.

Bibliographie

- 1 C.R. Hauser et W.J. Humphlett, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 359.
- 2 A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1291.
- 3 J.F. Fauvarque, B. Meklati et C. Dearing, *C.R. Acad. Sci. Paris, sér. C*, 267 (1968) 1162.
- 4 A. Kirrman et J. Rabesiaka, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4908.
- 5 M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4348.
- 6 M. Chastrette, R. Amouroux et M. Subit, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 303.
- 7 M. Chastrette et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 5165.

*Par analogie avec les résultats obtenus dans la réaction du benzaldéhyde avec les organozinciques [7].