

## MISE EN EVIDENCE DU PASSAGE PAR UN COMPLEXE PENTACOORDINE, ( $R_3SnX$ , SOLVANT) DANS LA REACTION DE SUBSTITUTION DE L'HALOGENE PAR UN MAGNESIEN

M. LEQUAN et Y. BESACE

*Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 26 mars 1975)

### Summary

The halogenotriphenyltin—HMPT complex is more reactive toward a Grignard reagent than the halogenotriphenyltin itself. A mechanism is discussed for substitution reaction with saturated and unsaturated alkyl- and aryl-magnesium bromides.

### Résumé

Le complexe  $(C_6H_5)_3SnX$ ,HMPT ( $X = Cl, Br, I$ ) réagit plus facilement avec un réactif de Grignard qu  $(C_6H_5)_3SnX$  et nous discutons le mécanisme de substitution par des magnésiens des bromures alkylés et arylés saturés et non saturés.

### Introduction

Dans nombre de réactions de substitution d'un halogène des composés organométalliques  $R_3MX$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb$ ;  $X =$  halogène ou autres groupes partants) par un réactif nucléophile, le solvant joue souvent un rôle important. Dans les cas des composés optiquement actifs les solvants sont responsables pour une grande part de la stéréochimie de la réaction. On admet d'une façon générale que lorsque les solvants donneurs d'électrons sont utilisés, l'étape primaire de la réaction correspond à une extension de la coordination de l'hétéroatome par addition d'une ou de plusieurs molécules de solvants sur ce dernier, la réaction de substitution proprement dite s'effectuerait à partir de cet intermédiaire [1,2]. Si tel était le cas, il serait intéressant de comparer la vitesse relative de réaction d'un composé  $R_3MX$  et du complexe pentacoordiné correspondant, supposé comme intermédiaire réactionnel vis à vis d'un nucléophile,  $RMgX$  par exemple. La vitesse de réaction du complexe devrait être plus grande que celle du produit non complexé.

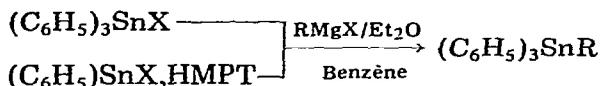
Si au contraire, le dérivé non complexé réagissait plus rapidement que son complexe, ce dernier n'aurait que peu d'influence sur le cours de la réaction.

Dans cette optique nous avons choisi un dérivé stannique, en l'occurrence un halogéno triphényl étain qui peut exister sous les deux formes isolables: non complexée et complexée par le HMPT. Les réactifs antagonistes sont des magnésiens de types saturés et non saturés.

### Résultats expérimentaux

Pour ce travail les complexes chloro et iodo triphényl étain, HMPT ont été utilisés [3]. Ils ont été préparés par addition d'une quantité stoechiométrique de HMPT dans une solution étherée de dérivé stannique. Ce sont des produits solides isolables dont les spectres RMN ont montré l'addition d'une seule molécule de solvant par mole de produit. On est donc en présence d'un complexe pentacoordiné dont la structure peut être attribuée à une bipyramide à base triangulaire. Ces complexes ont l'avantage d'être entièrement solubles dans le benzène aux concentrations avoisinant 0.1 mole par litre. Ceci a permis de réaliser des réactions comparées en milieu homogène. Il a été vérifié d'autre part que les magnésiens en présence d'une quantité équivalente de HMPT dans le benzène donne un complexe insoluble [5]. L'addition d'un dérivé stannique sur ce complexe n'a pas donné le produit attendu, tout au moins dans les conditions utilisées.

La réaction des halogénotriphényl étain avec les magnésiens s'effectue de préférence sur son complexe pentacoordiné.



Le Tableau 1 groupe les résultats obtenus.

Le magnésien du bromure d'éthyle étant très réactif avec des dérivés stanniques, la réaction est totale dans les deux cas pour un temps de réaction limité à 10 secondes. Pour pouvoir apprécier cette différence de réactivité nous avons effectué des réactions de compétition en présence d'un dérivé carbonyle dont la réaction vis à vis des magnésiens est en général très grande. Dans ces conditions

TABLEAU 1

Réaction<sup>a</sup> comparée de  $(C_6H_5)_3MX$  ET  $(C_6H_5)_3MX, HMPT$  AVEC  $RMgX$  POUR L'OBTENTION DE  $(C_6H_5)_3SnR$

Réactif magnésien	Rdt. (%) de $(C_6H_5)_3SnR$ par réaction avec		
	$\geq SnCl$	$\geq SnI$	$\geq SnCl, HMPT$
$(CH_3)_2CHBr$	5	5	80
$o-CH_3C_6H_4Br$	18		42
$C_2H_5Br$	100	100	100
$CH_3I$	100		100
$C_6H_5C\equiv CH$	24		20
$HC\equiv CCH_2Br$	84	60	88

<sup>a</sup>Réaction effectuée en phase homogène par addition de  $RMgX$  préparé dans l'éther, dans une solution benzénique de dérivé stannique.

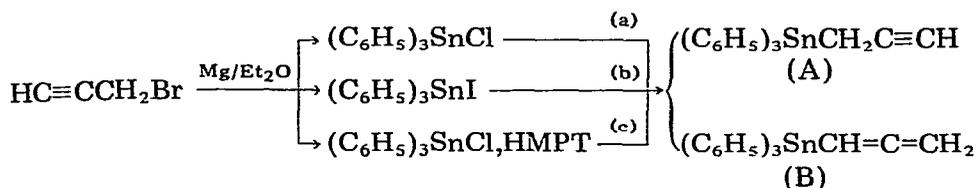
TABLEAU 2

COMPETITION DE  $C_2H_5MgBr$  AVEC  $\equiv SnX$  ET  $\equiv SnX, HMPT$  EN PRESENCE D'UN DERIVE CARBONYLE

	Stannique/C=O/RMgX	Rdt. (%)	
		$\equiv SnCl$	$\equiv SnCl, HMPT$
$CH_3COCH(CH_3)_2$	1/2/1	60	80
$C_6H_5CHO$	1/1/1	40	50

on observe encore une préférence de  $RMgX$  sur les complexes pentacoordinés (Tableau 2).

Pour le cas du bromure de propargyle, les rendements globaux sont du même ordre de grandeur, on note toutefois une réaction secondaire plus importante, pour  $(C_6H_5)_3SnI$ , conduisant à l'hexaphényl distannane. Dans cette réaction cependant les proportions des deux isomères propargyliques et alléniques sont très différentes suivant que l'halogénotriphényl étain est utilisé ou le complexe correspondant.



(a) A/B = 80/20

(b) A/B = 96/4

(c) A/B = 20/80

### Discussion des résultats

Dans cette réaction on peut à priori envisager l'existence simultanée des deux équilibres ci-après:



suivant l'importance de la valeur de  $K_1$  par rapport à  $K_2$  on pourrait s'attendre à un déplacement de l'équilibre 2 en faveur de l'équilibre 1 et que l'accélération de la réaction résulterait de l'action du complexe  $RMgX, HMPT$  sur  $\equiv SnX$ .

Nous avons envisagé cette éventualité c'est la raison pour laquelle nous avons mis en évidence que le complexe  $RMgX, HMPT$  est insoluble dans le milieu et de ce fait, dans les conditions utilisées, la réaction avec  $\equiv SnX$  ne s'est pas faite. Donc le magnésien, avant qu'il se forme le complexe  $RMgX, HMPT$ , va réagir sur l'halogénotriphényl étain ou sur son complexe pentacoordiné.

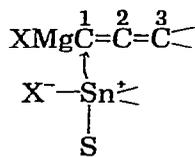
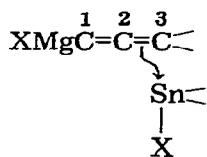
Dans les conditions seul l'équilibre 2 est à considérer. On peut s'attendre à avoir en solution (benzénique) deux espèces réagissantes présentes simultanément

ment dans le milieu. (Notons que cet équilibre 2 étudié dans le cas de  $(\text{CH}_3)_3\text{-SnCl}(\text{Br}), \text{HMPT}$  est très déplacé en faveur de la formation du complexe:  $K_e \approx 100$  [4].) (1) Le réactif de Grignard pourrait réagir sur la forme non complexée, ce qui aurait pour conséquence de faire revenir l'équilibre vers la décomposition du complexe, on observerait alors une vitesse de réaction  $V$  du même ordre de grandeur que  $V_0$  vitesse de référence de  $\equiv\text{SnX}$  sur le même magnésien ( $V \leq V_0$ ). (2) Ou bien la forme complexée réagirait de préférence avec le magnésien  $V$  serait dans ce cas différente de  $V_0$  ( $V > V_0$ ).

Les résultats ont montré que les magnésiens réagissent préférentiellement avec le complexe pentacoordiné, les cas du bromure d'isopropyle et du bromo-2 toluène sont particulièrement significatifs, on peut donc imaginer dans ce cas un processus d'attaque du nucléophile qui se fait du même côté que le groupe partant. L'augmentation de la vitesse de réaction observée résulte vraisemblablement de la nature de la liaison  $\equiv\text{Sn-X}$  dans les complexes. Cependant ce mécanisme semble être majoritaire mais non unique puisque indépendamment de tout équilibre,  $\text{EtMgBr}$  ou  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  réagissent aussi rapidement sur la forme non complexée que sur la forme complexée.

Lorsque le magnésien est peu réactif, cas du phényl acétylène, pour lequel un temps de réaction prolongé est nécessaire on assiste à un déplacement de l'équilibre 2 au profit du magnésien, le complexe  $\text{RMgX}, \text{HMPT}$  n'a pas contribué à l'augmentation de la vitesse de réaction, on obtient des résultats très comparables.

Le magnésien du bromure de propargyle réagit aussi très rapidement sur les deux formes d'halogénures, toutefois leur comportement est différent. On note la formation prépondérante d'isomère allénique en utilisant le complexe pentacoordiné, alors que le pourcentage inverse est obtenu avec la forme non complexée. Il a été vérifié que le  $\text{HMPT}$  n'isomérisé pas l'isomère propargylique, le produit de réaction est bien le produit cinétique provenant de l'action du complexe sur la forme allénique du magnésien. On en déduit que le mécanisme réactionnel n'est pas le même pour les deux espèces d'halogénures et on peut avancer l'hypothèse suivant laquelle la réaction du chloro triphényl étain non complexé réagirait sous contrôle orbitalaire sur le carbone  $\text{C}_3$  comme c'est le cas des isologues du  $\text{Si}$  ou du  $\text{Ge}$ . En revanche, la réaction du complexe  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}, \text{HMPT}$  serait sous contrôle des charges, étant donné le caractère ionique de la liaison  $\text{Sn-X}$ . Il semble donc que pour ce type de magnésien, les réactifs à caractère "mou" ont une préférence pour le carbone  $\text{C}_3$ , on peut citer le cas des composés  $\text{R}_3\text{MX}$  et les réactifs à caractère "dur" les complexes pentacoordinés correspondants ou  $\text{R}_2\text{BX}$  [6], par exemple:



En conclusion, ce travail a montré que dans une réaction de substitution des composés organométalliques  $\text{R}_3\text{MX}$  le solvant intervient dans le mécanisme par la formation d'un complexe et peut orienter le sens de l'attaque du nucléophile. L'entrée du nucléophile du côté opposé au groupe partant n'est pas la

seule possibilité, comme c'est souvent le cas, lorsque le solvant utilisé est susceptible de former un complexe avec l'organométallique, l'attaque du nucléophile peut se faire du même côté que le groupe partant.

## Partie expérimentale

### *Préparation des complexes*

38.6 g de  $(C_6H_5)_3SnCl$  sont dissous dans 200-250 ml d'éther anhydre, filtrer éventuellement la solution. On y additionne goutte à goutte 20 g de HMPT sous agitation, le complexe précipite dans le milieu réactionnel. Essorer et laver au pentane. Rdt. quantitatif. F. = 158-160°C [5].

Même méthode de préparation pour  $(C_6H_5)_3SnI$ . F. = 122-124°C (116°C) [5]

### *Réaction avec RMgX*

1128 mg de  $\equiv SnCl$ , HMPT et 772 mg de  $\equiv SnCl$  ( $2 \times 10^{-3}$  mol) sont dissous chacun dans 20 ml de benzène et maintenus à 15°C par un bain d'eau. Ajouter 3.0 ml RMgX 0.7 N à chaque solution précédente et hydrolyser au bout de 30 secondes. Extraire à l'éther, sécher puis évaporer sous vide. Evaluer les rdt. (%) par RMN sur les produits bruts.

Pour les réactions de compétition, on mélange au préalable chaque solution décrite précédemment avec la quantité calculée de dérivé carbonylé puis ajouter RMgX et opérer de la même façon.

## Bibliographie

- 1 F.A. Heinglein et K. Scheinost, Makromol. Chem., 21 (1956) 59
- 2 MacDiarmid. Organometallic Compounds of the Group IV Elements, part 1, Marcel Dekker, New York, N.Y., 1968.  
R.J.P. Cornu et G. Royo, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 229.  
R.J.P. Corriu et J.L. Henner, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 393.
- 3 K.A. Elegbede et R.A.N. Mc Lean, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 405
- 4 L.S. Petrosyan, N.S. Yashima, V.I. Bakhmutov, A.B. Permin et O.A. Reutov, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 71.
- 5 H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 791.
- 6 J. Blas, A. l'Honore, J. Soulie et P. Cadiot, J. Organometal. Chem., 78 (1974) 323.