

## REACTION DE COMPLEXES ORGANOCALCIQUES SUR LES CETONES

M. CHASTRETTE et R. GAUTHIER

*Département de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université Claude Bernard Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69 — Villeurbanne (France)*

(Reçu le 22 octobre 1973)

### Summary

Ketones react with  $\text{CaZnR}_4$  and  $\text{CaAl}_2\text{Et}_8$  to give yields and addition/reduction ratios greater than those obtained with mixed organocalcium compounds,  $\text{RCaI}$ . The -ate complex  $\text{CaZnR}_4$  is much more reactive than either  $\text{ZnR}_2$  or  $\text{CaR}_2$ .

### Résumé

Les complexes du type  $\text{CaZnR}_4$  et  $\text{CaAl}_2\text{Et}_8$  réagissent sur les cétones en donnant un rendement et un taux d'addition supérieurs à ceux obtenus avec les organocalciques mixtes  $\text{RCaI}$ . La réactivité de la forme complexe  $\text{CaZnR}_4$  est très supérieure à celle du dialkylcalcium.

La réaction entre le calcium métallique et le diéthylzinc ne conduit pas, par réaction d'échange, au diéthylcalcium. On sait en effet qu'il se forme un complexe  $\text{CaZnEt}_4$  soluble dans le benzène [1a]. Cette particularité permet d'envisager la formation de complexes avec  $\text{ZnR}_2$  comme un moyen d'obtenir en solution des organocalciques symétriques plus ou moins associés au dialkylzinc. La réactivité de ces dérivés pourrait être très supérieure à celle des organocalciques mixtes  $\text{RCaX}$  qui sont extrêmement peu solubles et, de ce fait, réagissent avec les cétones de façon très complexe [2]. Dans ce travail, nous avons entrepris de comparer l'action sur les cétones de ces deux types d'organométalliques.

Les complexes  $\text{MZnEt}_4$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) ont été préparés pour la première fois par Gilman et coll. [1] à partir du diéthylzinc et du métal alcalino-terreux. De la même manière, le complexe  $\text{CaZn}(n\text{-Bu})_4$  a été obtenu dans l'éther par réaction du di-*n*-butylzinc sur du calcium métallique [3]. L'addition de diéthylzinc à de nombreux autres organométalliques augmente leur réactivité vis-à-vis du benzonitrile par formation de complexes [1]. A part leur utilisation comme initiateurs de polymérisation, ces complexes n'ont pas été engagés dans d'autres réactions chimiques.

TABLEAU 1

REACTIONS SUR LES CETONES DES ORGANOCALCIQUES RCaI (METHODES GRIGNARD ET BARBIER) ET DES COMPLEXES CaZnR<sub>4</sub>.

Organocalcique	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>			CH <sub>3</sub> -CO-n-Pr			i-Pr-CO-i-Pr		
	Ren- de- ment (%)	Addi- tion (%)	Ré- duc- tion (%)	Ren- de- ment (%)	Addi- tion (%)	Ré- duc- tion (%)	Ren- de- ment (%)	Addi- tion (%)	Ré- duc- tion (%)
CH <sub>3</sub> CaI <sup>a</sup>	78 <sup>b</sup>	50	50	44 <sup>b</sup>	26	74	75	29	71
CH <sub>3</sub> CaI <sup>c</sup>	81 <sup>b</sup>	32	68	80 <sup>b</sup>	75	25	94	58	42
CaZn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	23 <sup>b</sup>	82	18	100 <sup>b</sup>	0	0	95	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CaI <sup>a</sup>	80 <sup>b</sup>	17	83	18	30	70	34	39	61
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CaI <sup>c</sup>	59 <sup>b</sup>	9	91	82	37	63	59	15	85
CaZn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	76 <sup>b</sup>	84	16	85	30	70	24	96	4
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CaI <sup>a</sup>	53	12	88	60	5	95	40	23	77
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CaI <sup>c</sup>	76 <sup>b</sup>	19	81	72	16	84	74	39	61
CaZn(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	45 <sup>b</sup>	50	50	95	4	96	49	13	87

<sup>a</sup> Méthode Grignard. <sup>b</sup> Rendements imprécis par suite d'interférences en CPV (erreur 5 à 10%). <sup>c</sup> Méthode Barbier.

Récemment, la structure du tétraéthylzincate de calcium a pu être précisée à la suite d'une étude en RMN [4] : le complexe est en équilibre entre une forme polarisée Ca<sup>δ+</sup>ZnEt<sub>4</sub><sup>δ-</sup> et le mélange CaEt<sub>2</sub> + ZnEt<sub>2</sub> de sorte que, dans le cyclopentane, le rapport [CaZnEt<sub>4</sub>] / [CaEt<sub>2</sub>] + [ZnEt<sub>2</sub>] est égal à 1.25.

## Résultats

Nous avons fait réagir les complexes CaZnR<sub>4</sub> (R = Me, Et, n-Pr) en milieu benzénique sur l'acétone, la méthyl n-propyl cétone et la diisopropyl cétone. Le Tableau 1 permet de comparer les résultats obtenus en faisant agir d'une part des organocalciques mixtes RCaI (selon les méthodes Grignard et Barbier\* [2]), et d'autre part des complexes CaZnR<sub>4</sub> utilisés à raison d'une mole pour deux moles de cétone. Les rendements sont déterminés à partir de la fraction de cétone restante. Le taux d'addition représente le rapport du nombre de moles d'alcool d'addition formé au nombre de moles de cétone disparue. Le taux de réduction est défini de manière analogue.

### L'acétone

Avec l'acétone l'addition est très fortement favorisée par l'emploi de CaZnR<sub>4</sub>, mais les rendements varient dans de larges limites selon le groupe alkyle employé.

### La méthyl n-propyl cétone

Avec la méthyl n-propyl cétone les résultats sont voisins de ceux obtenus avec la méthode Barbier, sauf dans le cas du dérivé méthylé où nous n'avons observé ni addition ni réduction, bien que la presque totalité de la cétone ait disparu. Il se forme deux produits dans les proportions de 82 et 18%. Le plus

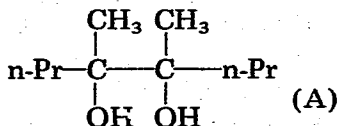
\* La méthode Grignard consiste à faire réagir le réactif sur l'organocalcique préparé dans une première étape. Dans la méthode Barbier, l'organocalcique est préparé in situ, en présence du réactif.

TABLEAU 2  
REACTION DE LA METHYL N-PROPYL CETONE AVEC DIVERS ORGANOCALCIQUES

Exp. no.	Organocalcique	Rendement (%)	Addition (%)	Réduction (%)
1	$C_2H_5CaI^a$	18	30	70
2	$C_2H_5CaI^b$	82	37	63
3	$CaZnEt_4$			
	$Ca/ZnEt_2/R'COR''$			
	(a) 1/2/4	37	82	18
	(b) 1/2/2	85	30	70
	(c) 1/1/2	37	78	22
4	$CaAl_2Et_8$ ( $Ca/AlEt_3/HgEt_2/R'COR''$ 1/2/1/4)	89	84	16

<sup>a</sup> Méthode Grignard. <sup>b</sup> Méthode Barbier.

important correspond au pinacol (A) que nous avons déjà observé lors de l'action sur cette cétone de l'organocalcique mixte [2]. Le produit minoritaire est probablement l'autre stéréoisomère, mais nous n'avons pu le vérifier.



#### La diisopropyl cétone

Avec la diisopropyl cétone le taux d'addition est très fortement augmenté lorsque  $R = Et$ . Dans le cas de  $R = n\text{-Pr}$ , les résultats sont moins bons qu'avec la méthode Barbier. Avec  $R = Me$ , nous n'observons ici encore ni addition ni réduction. La cétone a probablement évolué vers le pinacol, mais celui-ci est trop lourd ou trop fragile pour pouvoir être décelé.

Il est difficile de relier les variations du taux de réduction à l'encombrement stérique de la cétone ou du complexe  $CaZnR_4$ , d'autant plus que les réactions n'ont pas des taux d'avancement comparables. Par ailleurs, la stabilité des complexes  $CaZnR_4$  doit dépendre fortement de la taille des groupes alkyles.

A titre de comparaison, nous donnons dans le Tableau 2 les résultats de l'action sur la méthyl n-propyl cétone de divers organocalciques dans diverses conditions. Le rendement et le taux d'addition augmentent quand on passe de la méthode Grignard à la méthode Barbier. L'emploi du complexe  $CaZnEt_4$  favorise l'obtention de l'alcool d'addition qui se forme surtout au début de la réaction. En effet, si on mélange un équivalent  $CaZnEt_4$  avec quatre équivalents de cétone (Tableau 2, exp. 3a) l'avancement de la réaction est limité et le rendement est faible, mais l'addition prédomine. Avec un équivalent de complexe pour deux équivalents de cétone, (exp. 3b), le rendement est plus que doublé, mais le taux d'addition est inférieur à celui obtenu précédemment.

Nous donnons enfin les résultats que nous avons obtenus avec un autre complexe du calcium, le bis(tétraéthylalanate) de calcium  $CaAl_2Et_8$  déjà préparé par Lehmkuhl et Eisenbach [5] par action de calcium métallique sur un mélange de triéthylaluminium et de diéthylmercure. Ce complexe se révèle être de loin le réactif le plus favorable à l'addition (exp. 4).

## Discussion

Le tétraéthylzincate de calcium se forme selon la réaction (1). Rappelons que les dialkylzinc exempts de sels métalliques ne réagissent pas sur les cétones [6], ce que nous avons vérifié dans chaque cas dans nos conditions expérimentales. Il s'agit maintenant de déterminer, parmi les deux entités contenant du calcium (équilibre 2), celle qui réagit avec la cétone.



La comparaison des expériences (3a) et (3b) montre que la stoechiométrie de la réaction correspond à un équivalent de complexe pour deux équivalents de cétone, c'est-à-dire que deux seulement des groupes éthyles engagés réagissent. Deux hypothèses peuvent être avancées.

(a).  $\text{CaEt}_2$  réagit avec deux moles de cétone. L'équilibre (2) se déplace alors vers la droite en libérant du diéthylzinc dans le milieu. Si on utilise un excès de calcium, on devrait pouvoir, dans les conditions de l'expérience, reformer  $\text{CaZnEt}_4$ , de sorte qu'avec une mole de diéthylzinc, on puisse transformer deux moles de cétone. Ce raisonnement n'est valable que si la vitesse de déplacement de l'équilibre est élevée et si le diéthylzinc n'est pas bloqué dans le milieu, par les alcoolates formés par exemple, conditions qui sont très probablement réalisées. Or l'expérience (3c) montre que le rendement est, dans ce cas inférieur à la moitié de celui obtenu avec la stoechiométrie de l'expérience (3b). Cette hypothèse semble donc peu vraisemblable.

(b). Le complexe  $\text{CaZnEt}_4$  lui-même réagit, mais à raison d'une mole pour deux moles de cétone. Les faibles rendements observés dans les expériences (3a) et (3c) s'expliquent par un excès de cétone vis-à-vis du complexe  $\text{CaZnEt}_4$  (3a) et par un défaut de diéthylzinc (3c) entraînant un défaut en complexe  $\text{CaZnEt}_4$ .

Ce résultat est en accord avec les observations de Gilman [1] selon lesquelles en présence de diéthylzinc, un organométallique  $\text{R}_2\text{M}$  forme un complexe plus réactif que lui-même.

Le complexe  $\text{CaZnEt}_4$  réagit probablement sous la forme covalente (complexe -ate), favorable à la réaction d'addition. La présence de pinacol, qui implique un processus radicalaire, montre que la réaction ne se fait pas uniquement par l'intermédiaire de la forme polarisée  $\text{ZnEt}_4^{2-}$ .

Enfin, la présence d'alcool secondaire avec les complexes éthylés et n-propylés peut s'expliquer selon le mécanisme de Whitmore avec intervention de l'hydrogène en  $\beta$  du métal. Dans le cas des complexes méthylés où nous observons avec l'acétone un peu de réduction (4%), l'hydrogène ne peut provenir que de l'acétone elle-même. Avec les deux autres cétones, il n'y a pas de réduction et, l'addition ne se produisant pas, la réaction évolue vers la formation du pinacol.

## Conclusion

Par réaction sur les cétones, les alkylzincates et l'éthylalanate de calcium permettent souvent d'obtenir les alcools d'addition avec des rendements bien meilleurs que ceux obtenus à partir des organocalciques mixtes. Leur emploi est cependant délicat en raison de leur inflammabilité et de plus le rendement est limité par principe, puisque la moitié seulement des groupes alkyles introduits réagit.

## Partie expérimentale

Le complexe  $\text{CaZnEt}_4$  est préparé d'après Gilman et coll. [1]. Nous avons préparé de la même manière  $\text{CaZnMe}_4$  et  $\text{CaZn(n-Pr)}_4$  qui n'étaient pas connus jusqu'à présent. Ces complexes n'ont pas été isolés et la cétone a été introduite directement dans le milieu réactionnel.

### Réaction des complexes $\text{CaZnR}_4$ avec les cétones

Le calcium (0.1 at-g) est placé, sous atmosphère d'azote, dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une ampoule de coulée. On ajoute 6–8 ml de benzène anhydre et le dialkylzinc (0.2 mol). Après 6 heures de reflux, il se forme une masse pâteuse noirâtre, qui est dissoute dans 30–40 ml de benzène. On ajoute la cétone (0.2 mol dans 20 ml de benzène, réaction exothermique), puis porte 4 heures à reflux. Après hydrolyse à  $0^\circ$  en présence de chlorure d'ammonium et neutralisation par l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. Le mélange est ensuite étudié par CPV.

### Réaction du complexe $\text{CaAl}_2\text{Et}_8$ sur la méthyl n-propyl cétone

On mélange sous atmosphère d'azote 0.1 at-g de calcium, 0.1 mol de diéthylmercure et 0.2 mol de triéthylaluminium (Fluka) dans 60 ml de benzène. Ce mélange est chauffé 22 heures à  $70^\circ$ . On y ajoute 0.4 mol de cétone et l'éta- lon permettant le dosage. Après 6 heures de réaction à  $50^\circ$ , on hydrolyse, extrait et analyse en CPV.

### Pinacol de la méthyl n-propyl cétone

Le produit obtenu par action de  $\text{CaZnMe}_4$  sur la méthyl n-propyl cétone est séparé en CPV préparative. Par ailleurs, nous avons obtenu le pinacol (A) par action de 2 moles de bromure de n-propylmagnésium sur une mole de diacétyle [7]. Les spectres de masse et infrarouge des deux échantillons sont identiques.

## Bibliographie

- 1 (a) H. Gilman et L.A. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 520;  
(b) H. Gilman, R.N. Meals, G. O'Donnell et L.A. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 65 (1943) 268.
- 2 M. Chastrette et R. Gauthier, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 274 (1972) 2013; J. Organometal. Chem., sous presse.
- 3 Y. Kawakami, Y. Yasuda et T. Tsuruta, Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (1971) 1164.
- 4 (a) F. Kaufmann, thèse Strasbourg, 1969;  
(b) F. Kaufmann, A. Geraudelle, B. Kaempf, F. Schué, A. Deluzarche et A. Maillard, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 13.
- 5 H. Lehmkuhl et W. Eisenbach, Angew. Chem., 74 (1962) 779; Ann. Chem., 705 (1967) 42.
- 6 (a) H. Gilman et R.H. Kirby, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 2046;  
(b) B. Marx, E. Henry-Basch et P. Freon, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 264 (1967) 527.
- 7 E. Pace, Atti Accad. Naz. Lincei, 8 (1928) 309.