

## NOTE

### Recherches par résonance magnétique nucléaire sur les composés organométalliques IV. Magnésiens aromatiques *para*-substitués

Nous nous sommes proposés d'étendre au cas des organomagnésiens aromatiques et styréniques nos études relatives aux magnésiens vinyliques et à la stéréospécificité des réactions magnésiennes correspondantes<sup>1,2,11</sup>.

Plusieurs travaux récents se sont attachés à déterminer la structure des organométalliques aromatiques en solution<sup>3,4,12</sup> et Evans et Khan notamment<sup>3</sup> ont mis en évidence la présence simultanée à la température ordinaire des deux groupes de base  $(C_6F_5)_2Mg$  et  $C_6F_5MgBr$  dans le magnésien du bromure de fluorophényle.

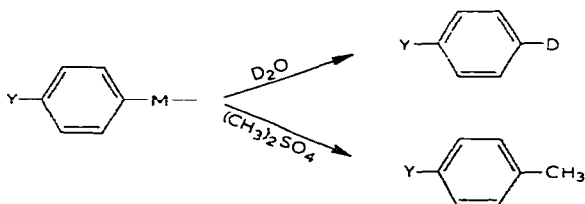
D'autre part, Ladd<sup>4</sup> a déterminé des paramètres RMN du phényllithium et des diphenylmagnésium et -zinc.

Nous compléterons ces résultats par une étude comparative de différents bromures *para*-substitués et de leurs dérivés magnésiens. Nous préciserons parallèlement l'influence du solvant sur les paramètres RMN.

#### Partie expérimentale

*Préparation.* Les magnésiens sont préparés suivant la technique de Normant<sup>5</sup> en atmosphère sèche et en solution diluée. Ces précautions évitent l'apparition de carbures d'hydrolyse ou de duplication. Les lithiens se préparent d'une façon analogue.

Les magnésiens ainsi obtenus sont opposés à l'eau lourde ou au sulfate de méthyle.



*Résonance magnétique nucléaire.* Les spectres RMN enregistrés sur un appareil Varian A-60 A sont repérés par rapport au TMS interne.

Les spectres AA'BB' des composés *para*-disubstitués ont été analysés directement en tenant compte des relations basées sur l'invariance de trace pour l'utilisation des énergies qui ne s'expriment pas explicitement en fonction des paramètres  $\delta$  et  $J^{10}$ .

L'indétermination sur l'attribution de  $\delta(A)$  et  $\delta(B)$  a été levée grâce à l'existence d'un élargissement ou d'une structure supplémentaire des raies relatives aux protons en *ortho* de D ou de  $CH_3$  dans les spectres des magnésiens des *p*-deutério- et *p*-méthylbromobenzènes.

Dans certains cas et notamment pour les spectres AA'BB'C, les résultats ont été précisés par utilisation sur calculatrice IBM 704 du programme Laocoon II<sup>6</sup>.

### Résultats

Nous avons examiné les spectres RMN de bromures *para*-substitués et de leurs dérivés métalliques.

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent certains de nos résultats.

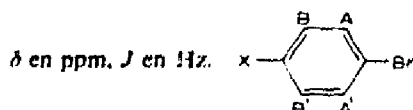


X = Br, Cl, Mg-, Li

Y = H, D, CH<sub>3</sub>, Cl, Br, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F, etc.

TABLEAU 1

#### HALOGÉNURES AROMATIQUES



X	Solvant	δ(A)	δ(B)	J(AB)	J(A'B')	J(BB')	J(AA')	Autres valeurs
H	Ether	7.42	7.10	8.0	0.4	2.05	1.4	δ(X) 7.20
	HMPT	7.52	7.32					δ(X) 7.43
D	Ether	7.42	7.10	8.0	0.4	2.05	1.4	
	THF	7.45	7.16					
	HMPT	7.52	7.32					
CH <sub>3</sub>	Ether	7.29	6.97	7.75	0.65	2.4	1.95	δ(CH <sub>3</sub> ) 2.24
	THF	7.34	7.04					δ(CH <sub>3</sub> ) 2.25
	HMPT	7.43	7.20					
Cl	Ether	7.40	7.19	8.5	0.5	2.45	2.05	
	THF	7.51	7.25					
	HMPT	7.75	7.50					
Br	Ether	7.32						
	THF	7.37						
	HMPT	7.60						
F	Ether	7.45	6.95	8.6	0.5	2.85	2.65	J(AF)5, J(BF)8.4
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ether	7.40	7.10	8.35	0.55	2.45	2	J(B-CH) 0.5
OCH <sub>3</sub>	Ether	7.33	6.75	8.5	0.5	2.85	2.65	δ(CH <sub>3</sub> ) 3.70
SCH <sub>3</sub>	Ether	7.36	7.11	8.3	0.4	2.25	2.05	δ(CH <sub>3</sub> ) 2.40

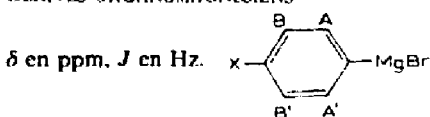
### Discussion

Nous constatons (Tableaux 1 et 2) que le remplacement de H par Br et par Mg se traduit par des déplacements vers les champs faibles pour les protons *ortho* et vers les champs forts pour les protons *métra*. Comme l'a discuté Ladd<sup>4</sup>, ce déplacement vers les champs faibles en *ortho* d'un substituant électropositif est à priori surprenant.

Dans le cadre des études systématiques sur l'additivité des effets de substituants<sup>7,8</sup>, Y est caractérisé par les paramètres de substitution *ortho* ( $\delta_o$ ) et *métra* ( $\delta_m$ ) suivants [en ppm dans (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]: CH<sub>3</sub>:  $\delta_o = +0.20$   $\delta_m = +0.115$ ; Cl:  $\delta_o = -0.01$   $\delta_m = +0.01$ ; Br:  $\delta_o = -0.16$   $\delta_m = +0.095$ . Ces paramètres joints à l'ensemble de nos

TABLEAU 2

DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS



$X$	Solvant	$\delta(A)$	$\delta(B)$	$J(AB)$	$J(AB')$	$J(BB')$	$J(AA')$	Autres valeurs
H	Ether	7.60	$\approx 6.95^a$	"	"	"	"	$\delta(X) \approx 6.95^a$
	THF	7.60	$\approx 6.92^a$					$\delta(X) \approx 6.92^a$
D	Ether	7.60	6.95	$J(AB) + J(AB') = 7.5^b$				
CH <sub>3</sub>	Ether	7.54	6.90	$J(AB) + J(AB') = 8.1^b$				$\delta(\text{CH}_3)$ 2.18
	THF	7.55	6.83					$\delta(\text{CH}_3)$ 2.17
Cl	Ether	7.56	7.01	7.4	0.6	2.1	1.1	
	THF	7.60	6.95					
Br	Ether	7.59	7.22	7.32	0.52	1.8	1.3	
	THF	7.53	7.08					
F	Ether	7.60	6.76	7.75	0.45	2.85	1.15	$J(AF)$ 8. $J(BF)$ 10.9
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ether	7.55	7.09	6.6	1.2	1.55	1.25	$J(\text{B}-\text{CH})$ 0.5
OCH <sub>3</sub>	Ether	7.54	6.68	7.05	1.25	1.9	1.7	$\delta(\text{CH}_3)$ 3.66
SCH <sub>3</sub>	Ether	7.53	6.98	6.65	1.25	1.6	1.4	$\delta(\text{CH}_3)$ 2.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Li	Ether	8.01	$\approx 6.96^a$	"	"	"	"	$\delta(X) \approx 7.01^a$

<sup>a</sup> Ces paramètres seront précisés ultérieurement; l'étude d'autres molécules deutérées devrait permettre d'améliorer suffisamment les paramètres de départ pour effectuer l'itération<sup>6</sup>. A cet égard, il faut noter que les spectres théoriques construits à partir des paramètres de Ladd<sup>6</sup> ne reproduisent pas convenablement nos spectres expérimentaux. <sup>b</sup> Analyse peu précise en raison des élargissements résultant des couplages avec D et CH<sub>3</sub> et de l'effet de relaxation quadrupolaire du deutérium

résultats conduisent à des valeurs de l'ordre de  $-9.34$  ( $\delta_o$ ) et  $+0.25$  ( $\delta_m$ ) pour le substituant Mg-.

D'autre part, les ordres de grandeurs des couplages  $J(AA')$  et  $J(BB')$  s'interprètent convenablement à partir des incréments de substitution proposés par Dischler<sup>9</sup> pour les substituants Y, et des paramètres:  $S_1$  ortho  $\approx 1.2$  Hz et  $S_2$  meta  $\approx -0.5$  Hz pour  $-\text{MgX}$ . L'utilisation de ces incréments permet d'ailleurs de lever l'ambiguïté d'attribution de  $J(AA')$  et  $J(BB')$  dans les composés *para*-disubstitués.

Contrairement à ce que nous avons observé dans les magnésiens vinyliques, les constantes de couplages entre protons cycliques sont relativement peu perturbées par le magnésium; la diminution de  $J(AB)$  par exemple, lorsqu'on remplace Br par Mg- (Tableaux 1, 2), n'atteint pas 2 Hz. Il faut remarquer cependant que dans le magnésien fluoré en *para* les couplages  $J(AF)$  et  $J(BF)$  sont très fortement accrus.

*Influence de la nature du métal.* Alors que les paramètres RMN des magnésiens et lithiens vinyliques sont presque identiques, dans les aromatiques le lithium entraîne un déplacement vers les champs faibles des protons ortho plus important que le magnésium ( $\Delta\delta = 0.41$  ppm entre PhLi et PhMgBr).

*Influence de la nature de l'halogène.* En milieu THF, les spectres des magnésiens

de  $C_6H_5Cl$  et  $C_6H_5Br$  sont très voisins. Comme pour les magnésiens vinyliques<sup>11</sup>, la nature de l'halogène a peu d'influence sur les paramètres RMN.

*Influence de la nature du solvant.* Les écarts  $|\delta(A) - \delta(B)|$  relatifs aux magnésiens augmentent d'environ 0.1 ppm lorsque l'éther est remplacé par le tétrahydrofuranne. Cette variation relativement peu importante est de l'ordre de grandeur de celle qui se manifeste dans les bromures et est à rapprocher de la faible différence de basicité entre l'éther et le tétrahydrofuranne [cf. par contre les effets sur les bromures, de l'hexaméthylphosphoramidate et de l'éther par exemple (Tableau 1)].

*Structure des magnésiens.* Si les différentes structures du magnésien du bromobenzène sont engagées à la température ordinaire dans un échange rapide, (vis à vis de la RMN), le spectre observé correspond en fait à une moyenne pondérée sur les espèces en présence. Les paramètres que nous déterminons étant très proches des valeurs obtenues par Ladd<sup>4</sup> (voir Tableau 2) pour le diphénylmagnésium, une structure  $Ph_2Mg$  semble favorisée. Cependant, les déplacements chimiques des entités  $Ph_2Mg$  et  $PhMgBr$  risquant d'être très voisins, les résultats actuels n'apportent pas de conclusions structurales quantitatives. L'analyse exacte (en cours) des spectres RMN des magnésiens mixtes et symétriques permettra peut-être de préciser les structures.

*Dimagnésien.* Dans le THF le monomagnésien du *p*-dibromobenzène se fait presque quantitativement et on n'observe que 5 à 10% d'un produit caractérisé par une raie unique à 7.40 ppm. L'utilisation des paramètres  $\delta_o$  et  $\delta_m$  de Mg- montre que cette valeur est en assez bon accord avec la structure dimagnésienne. L'hydrolyse conduit d'ailleurs à une quantité correspondante de benzène ( $\approx 10\%$ ).

Dans l'éther par contre, la raie située à 7.365 ppm, attribuée au dimagnésien, atteint 35 à 40% de l'intensité totale. D'autres solvants actuellement à l'étude nous permettront sans doute d'augmenter ce pourcentage.

Laboratoire de Chimie Organique Physique,  
Faculté des Sciences, Nantes (France)

G. J. MARTIN  
B. MECHIN  
M. L. MARTIN

- 1 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, *C.R. Acad. Sci.*, 256 (1963) 5099.
- 2 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 1636.
- 3 D. F. EVANS ET M. S. KHAN, *Chem. Commun.*, 3 (1966) 67.
- 4 J. A. LADD, *Spectrochim. Acta.*, 22 (1966) 1157.
- 5 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1957) 728.
- 6 S. CASTELLANO ET A. A. BOYNER-BY, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3863.
- 7 G. W. SMITH, *J. Mol. Spectry.*, 12 (1964) 146.
- 8 P. DIEHL, *Helv. Chim. Acta.* 44 (1961) 829.
- 9 B. DISCHLER, *Z. Naturforsch.*, 20a (1965) 888.
- 10 B. DISCHLER ET W. MAIER, *Z. Naturforsch.*, 16a (1961) 318.
- 11 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 380.
- 12 L. M. SEITZ ET T. L. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1602.

Reçu le 11 juillet 1967