

**Preliminary communication**

---

**Influence d'halogénures d'ammonium quaternaire sur la réaction entre le triéthylaluminium et le benzaldéhyde.**

M. CHASTRETTE et R. AMOUROUX

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Chimie Organique, Université Claude Bernard LYON I, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69 - Villeurbanne (France)*  
(Reçu le 24 mai 1972)**SUMMARY**

Tetrabutylammonium halides enhance the addition/reduction ratio in the reaction of triethylaluminium with benzaldehyde in ether, and simultaneously lower the reactivity of the organoaluminium compound. These effects, which increase in the order  $I < Br < Cl$ , are interpreted as resulting from the existence of the complexes  $Bu_4NX \cdot Et_3Al$  and  $Bu_4NX \cdot 2 Et_3Al$ .

---

Nous avons montré que, dans la réaction de  $n\text{-PrMgBr}$  avec la diisopropylcétone<sup>1</sup> ou de  $n\text{-Pr}_2\text{Zn}$  avec le benzaldéhyde<sup>2</sup>, la présence de sels  $Bu_4NX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) élève le taux d'addition aux dépens du taux de réduction. Dans le cas du dérivé organozincique nous avons observé de plus une augmentation de la vitesse de réaction. Nous avons attribué ces effets à une complexation entre le sel et l'organométallique. Une étude analogue nous a paru intéressante dans le cas des trialkylaluminium qui sont connus pour donner avec les sels d'ammonium quaternaire des complexes<sup>3</sup> dont la réactivité ne semble pas avoir été étudiée. Les résultats présentés ici concernent l'influence de  $Bu_4NX$  sur la réaction entre  $Et_3Al$  et le benzaldéhyde. En plus des réactions d'addition et de réduction, conduisant respectivement au phényl-1 propanol-1 et à l'alcool benzylique, nous avons observé, dans certaines conditions, la réaction de Meerwein-Ponndorf entre l'alcoolate d'addition (oxydé en propiophénone) et le benzaldéhyde. Nous en avons tenu compte dans le calcul des taux de réaction.

Une solution étherée de benzaldéhyde a été ajoutée pendant 90 minutes à une solution environ molaire de triéthylaluminium dans l'éther en présence ou non de sel. Les quantités des divers produits ont été déterminées, après étalonnage, par chromatographie en phase vapeur.

## RESULTATS

Nous donnons, dans le Tableau 1, les taux d'addition et de réduction ainsi que le taux de réaction obtenu 2 heures après le début de l'introduction de l'aldéhyde.

TABLEAU 1

INFLUENCE DES SELS  $Bu_4NX$  SUR LA RÉACTIVITÉ ET L'ORIENTATION DE LA RÉACTION ENTRE  $Et_3Al$  ET  $C_6H_5-CHO$ .

Réaction	Sel <sup>a</sup>	Réaction (%)	Addition (%)	Réduction (%)
1	aucun	90	73	27
2	$Bu_4NCl$	42 <sup>b</sup>	96	4
3	$Bu_4NBr$	84	85	15
4	$Bu_4NI$	88	75	25

<sup>a</sup>Rapport molaire  $Et_3Al/C_6H_5-CHO/sel = 1/1/0.5$

<sup>b</sup>Après 9 heures, ce taux de réaction n'atteint que 52%

Avec le chlorure de tétrabutylammonium (réaction 2), nous observons à la fois l'augmentation attendue du taux d'addition et une baisse importante de la réactivité de l'organométallique, surtout dans la deuxième moitié de la réaction.

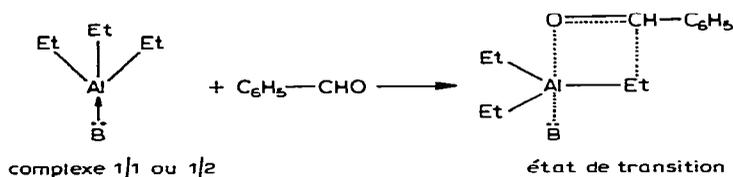
En présence d'iodure de tétrabutylammonium (réaction 4), la réactivité et l'orientation de la réaction sont à peu près les mêmes qu'en l'absence de sel (réaction 1). Le bromure de tétrabutylammonium (réaction 3) donne des résultats intermédiaires. Nous retrouvons bien, pour l'efficacité des sels en faveur de l'addition, la séquence: chlorure > bromure > iodure, que nous avons déjà observée dans le cas du magnésien<sup>1</sup> et du zincique<sup>2</sup>.

## DISCUSSION

La solubilité de  $Bu_4NBr$  et de  $Bu_4NCl$  dans la solution étherée de l'aluminique suggère fortement l'existence de complexes entre le sel et l'organométallique. Au contraire, la faible solubilité de  $Bu_4NI$  montre que, dans l'éther, ce sel ne se complexe pas avec l'aluminique; ceci explique son influence à peu près nulle sur la réaction. Ziegler et ses collaborateurs<sup>3</sup> ont montré l'existence de complexes 1/2 et 1/1 entre trialkylaluminium et halogénures alcalins ou de tétraéthylammonium. Nous admettons donc que  $Bu_4NBr$  et  $Bu_4NCl$  donnent des complexes 1/1 ( $Bu_4NX \cdot Et_3Al$ ) et 1/2 ( $Bu_4NX \cdot 2 Et_3Al$ ) stables en solution étherée.

Avec 0.5 équivalent de sel par équivalent d'aluminique, le complexe 1/2 est majoritaire au début de la réaction. La diminution progressive de la vitesse de la réaction

montre que le complexe 1/1, qui se forme peu à peu, est moins réactif que le complexe 1/2. Nous pensons que, comme pour les dérivés organométalliques déjà étudiés, la coordination entre le métal et l'anion du sel favorise la réaction d'addition. Cependant l'encombrement stérique, plus important pour les aluminiques que pour les magnésiens et les zinciques, entraîne la baisse de réactivité observée. Nous considérons le complexe 1/2 comme  $\text{Et}_3\text{Al}$  complexé par  $\text{Et}_3\text{AlX}^-$  et le complexe 1/1 comme  $\text{Et}_3\text{Al}$  complexé par  $\text{X}^-$ . Pour atteindre l'état de transition représenté dans le Schéma 1, il faut que la liaison entre le métal et la base B ( $\text{B} = \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{X}^-$  ou  $\text{Et}_3\text{AlX}^-$ ) puisse être suffisamment relâchée pour que les conditions stériques deviennent favorables à la coordination entre l'aldéhyde et l'aluminium. C'est le cas pour les bases  $\text{Et}_3\text{AlBr}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{Et}_3\text{AlCl}^-$  qui élèvent le taux d'addition selon la séquence  $\text{Et}_3\text{AlCl}^- > \text{Br}^- \approx \text{Et}_3\text{AlBr}^-$ . Par contre, le pouvoir complexant de la base  $\text{Cl}^-$  est tel que la réaction est empêchée (2ème partie de la réaction 2, Tableau 1).



#### Schéma 1

Nous nous efforçons de contrôler ces hypothèses par des expériences actuellement en cours.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1970) 4348.
- 2 M. Chastrette et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, 59 (1970) 5165.
- 3 K. Ziegler, R. Koster, H. Lehmkuhl et K. Reinert, *Ann. Chem.*, 629 (1960) 33.

*J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)