

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) 169–176
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DERIVES β -ALCENYLES DES METAUX DE LA COLONNE IVB

II *. ACTION DES HALOGENURES ORGANOMETALLIQUES, DE TYPE R_3MX , SUR LE MAGNESIEN DU BROMURE DE CROTYLE

E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P., Paris (France)

(Reçu le 16 avril 1976)

Summary

The main Group IVB organometallic halides, R_3MX ($M = Si, Ge, Sn, Pb$; $R = CH_3, C_6H_5$) react with crotylmagnesium bromide in ether and THF, to give the corresponding organometallic allylic compounds. Generally, mixtures of the two primary ($Z + E$) and the secondary isomers are obtained.

Résumé

Les halogénures organométalliques des métaux de la colonne IVB, de type R_3MX ($M = Si, Ge, Sn, Pb$; $R = CH_3, C_6H_5$) réagissent sur le bromure de crotylmagnésium en solution dans l'éther et le THF anhydres pour conduire aux dérivés organométalliques β -alcénylés correspondants. Dans le cas général, il se forme un mélange, en proportions variables, des deux isomères primaires et de leur isomère allylique secondaire.

Introduction

La première partie de ce travail [1] se rapporte à l'action des métalates de lithium, de type R_3MLi ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) sur les chlorures de crotyle *cis* et *trans* et sur le chloro-3 butène-1.

Aux fins de comparaison, le présent travail consiste à étudier l'action, dans les mêmes conditions, des halogénures organométalliques, de type R_3MX ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) sur le bromure de crotylmagnésium.

* Pour partie I voir réf. 1.

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux se trouvent réunis dans le Tableau 1. Pour les raisons exposées dans la première partie de ce travail [1], nous concluons à des résultats d'ordre cinétique, du moins certainement pour $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; en ce qui concerne les dérivés allyliques du plomb, aucune raison ne permet de conclure définitivement, soit à leur caractère cinétique, soit à leur caractère thermodynamique.

La réaction étudiée peut se traduire par le schéma réactionnel général (éq. 1).



$M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; $(\text{C}_4\text{H}_7) = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ *cis* (*Z*) ou *trans* (*E*), ou $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$

Les rendements globaux en organométalliques sont de 60 à 80%.

L'action des halogénures organométalliques sur le bromure de crotylmagnésium a été comparée à celle du chlorure de triphénylméthane ($M = \text{C}$), sur le même magnésien:

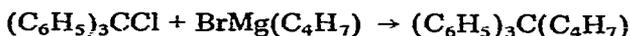
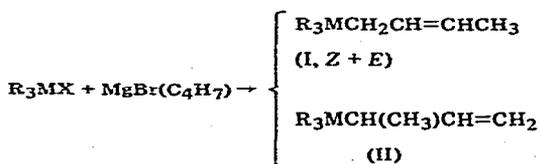


TABLEAU I

ACTION DES HALOGENURES ORGANOMETALLIQUES, R_3MX , SUR LE BROMURE DE CROTYL-MAGNESIUM ($R = \text{C}_6\text{H}_5$)^a

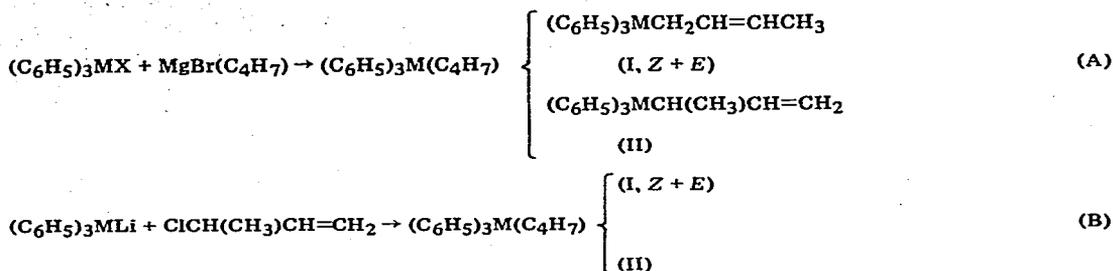


M	Durée de la réaction	Température (°C)	I(Z + E)/II	Z/E
C	10 à 15 min	+40	80/20	
Si	10 à 15 min	+40		0.68
Si	2 à 3 h	-40 à -20	60/40	
Si	2 à 3 h	0	80/20	
Si	2 à 3 h	+40	80/20	
Ge	10 à 15 min	-40 à -20	33/67	
Ge	10 à 15 min	+40	52/48	0.55
Ge	2 à 3 h	-40 à -20	30/70	
Ge	2 à 3 h	0	30/70	
Ge	2 à 3 h	+40	50/50	
Sn	10 à 15 min	+40	52/48	~1
Sn	2 à 3 h	-40 à -20	40/60	
Sn	2 à 3 h	0	50/50	
Sn	2 à 3 h	+40	50/50	
Pb ^b	10 à 15 min	-40 à -20		1.4

^a Pour $R = \text{CH}_3$, $M = \text{Sn}$ on obtient, dans l'intervalle de température -40°C , -20°C un mélange des isomères primaires et secondaires, tel que $\text{I}(\text{Z} + \text{E})/\text{II} = 35/65$. ^b Seul le dérivé linéaire est isolé.

TABLEAU 2

ACTION DES HALOGENURES ORGANOMETALLIQUES, R_3MX , SUR LE BROMURE DE CROTYL-MAGNESIUM (A); ACTION DES METALATES DE LITHIUM, R_3MLi , SUR LE CHLORO-3 BUTENE-1. ETUDE COMPARATIVE



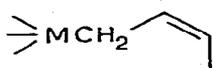
M	Température (°C)	Réaction	I(Z + E)/II	IZ/IE
Si	-40 à -20	A	60/40	
Si	-40 à -20	B	63/37	
Si	0	A	82/20	
Si	0	B	70/30	
Si	+40	A	80/20	0.7
Si	+40	B	90/10	0.8
Ge	-40 à -20	A	33/67	
Ge	-40 à -20	B	43/57	
Ge	0	A	30/70	
Ge	0	B	79/21	
Ge	+40	A	52/48	0.5
Ge	+40	B	70/30	1.9
Sn	-40 à -20	A	40/60	
Sn	-40 à -20	B	100/Σ	
Sn	0	A	50/50	
Sn	0	B	80/20	
Sn	+40	A	50/50	~1.0
Sn	+40	B	83/17	2.3
Pb ^a	-40	A		1.4
Pb	+40	B		2.3

^a Dans l'intervalle de température (-40°C, +40°C) seuls les isomères linéaires IZ et IE sont isolés.

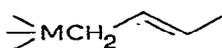
Les résultats obtenus sont également consignés dans le Tableau 1.

L'examen du Tableau 1 permet d'en dégager les points essentiels suivants:

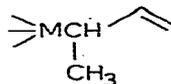
(1) La condensation conduit à un mélange des trois isomères éthyléniques possibles:



(IZ)



(IE)



(II)

(2) Les proportions relatives des isomères restent invariables en fonction de la durée de la réaction.

Elles varient en fonction de la température:

M = Ge	T (°C)	I (Z + E)	II
	-40	30	70
	+40	50	50

et en fonction du métal M (T 0°C):

M	I (Z + E)	II
Si	80	20
Ge	30	70
Sn	50	50
Pb	100	0

(3) Les rapports, I/Z / IE et $I(Z + E)/II$, varient en fonction de la température de la réaction et du métal. Dans l'intervalle de température mis en jeu (-40 à +40°C), on observe les relations représentés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Rayon de covalence (Å)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.75
$I(Z + E)/II$	>1	>1	≤1	≤1	seuls $I(Z + E)$
$I/Z/IE$		<1	<1	≈1	>1

L'examen du Tableau 3 conduit aux remarques suivantes: Dans l'intervalle de température mis en jeu (-40; +40°C). Il y a: formation préférentielle de dérivés crotyliques linéaires $I(Z + E)$, pour $M = C, Si$ *; formation préférentielle du dérivé allylique ramifié II, pour $M = Ge, Sn$; formation exclusive de l'isomère linéaire $I(Z + E)$, pour $M = Pb$; l'isomère E prédomine pour $M = Si, Ge$; et l'isomère Z prédomine pour $M = Pb$, avec $Z/E = 1.4$.

(4) La réactivité de l'halogénure organométallique suit la séquence: $(C_6H_5)_3CCl < (C_6H_5)_3SiCl < (C_6H_5)_3GeBr < (C_6H_5)_3SnCl < (C_6H_5)_3PbCl >> (C_6H_5)_3PbI$ ** elle est, en particulier, fonction croissante du rayon de covalence du métal M.

Discussion des résultats

Le système étudié peut être envisagé, d'une part, par rapport au substrat organométallique, d'autre part, par rapport au substrat allylique.

(1) En ce qui concerne le substrat organométallique, R_3MX . Nous rappellerons que les magnésiens allyliques réagissent sur les chlorosilanes [3,4] par un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire, S_N2-Si ; les facteurs favorables à la substitution [3] étant: (a) la participation éventuelle des orbitales 3d du

* Le substituant à l'atome de métal semble intervenir également sur la distribution des isomères. Cf. aux résultats obtenus par Heiishi Miyoshi et coll. [11].

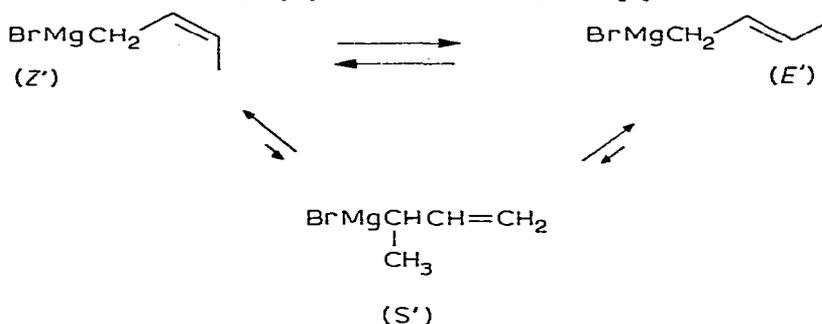
** $(C_6H_5)_3PbCl$ réagit avec un rendement de l'ordre de 60% sur $BrMg(C_4H_7)$, tandis que l'iodure correspondant reste totalement inopérant dans les conditions de l'expérience.

silicium, (b) l'accroissement, par rapport au carbone, du rayon de covalence du silicium ainsi que l'accroissement de la polarisabilité de la liaison Si—X.

En ce qui concerne la réactivité des halogénures organométalliques mis en jeu, on remarque qu'elle est fonction croissante du rayon de covalence du métal ainsi que de son aptitude à former des composés de coordination plus élevée. (L'absence de données précises, ne permet pas de comparer la réactivité des halogénures $(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MX}$ à la polarisabilité de la liaison M—X). Ces résultats s'accordent avec un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ par rapport au métal, soit $(\text{S}_{\text{N}}2-\text{M})$.

(2) En ce qui concerne le substrat allylique, $\text{BrMg}(\text{C}_4\text{H}_7)$. D'une part, on rappellera [5] que le bromure de buténylmagnésium mis en jeu existe en solution sous forme d'un équilibre rapide entre ses isomères primaires (Z') et (E') et nous admettrons, avec de nombreux auteurs [6], que cette équilibration se fait par l'intermédiaire d'un système allylique secondaire (S'), de concentration infime, non détectable en RMN (Schéma 1).

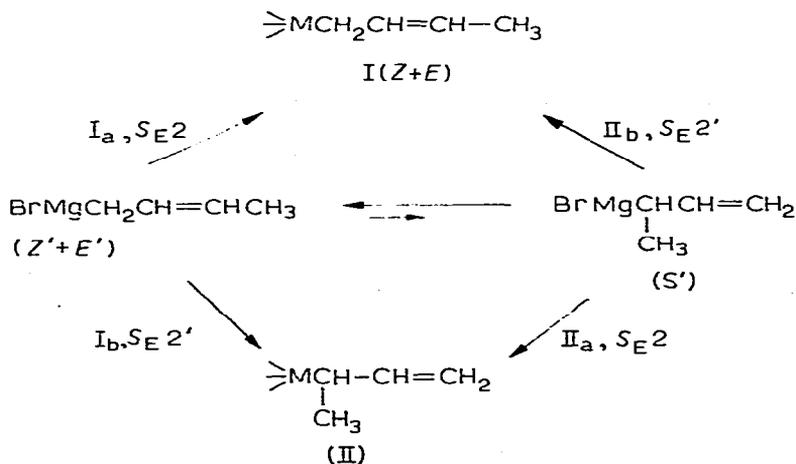
SCHEMA 1. Pour $\text{ClMg}(\text{C}_4\text{H}_7)$ nous avons $Z'/E' = 60 : 40$ [6].



D'autre part, on remarquera (Tableaux 1 et 3) que l'action des halogénures $(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MX}$, conduit, dans les conditions de l'expérience, à un mélange de dérivés organométalliques, $(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7)$, primaires ($Z + E$) et secondaire (II), dont la composition dépend, à une température donnée, du métal M.

A n'en pas douter, nous nous trouvons devant un système complexe, dont le Schéma 2 donne la probabilité d'occurrence, entre autres.

SCHEMA 2. ($Z' + E'$) $> 99\%$ [5].



Il convient de remarquer qu'une formation éventuelle des dérivés organométalliques par les voies (IIa, IIb) conduit à envisager une réactivité très supérieure pour le dérivé ramifié (S'), ce qui à notre connaissance n'a pas été mis en évidence; les travaux faits sur l'acétone et l'époxy-cyclohexanone [7] montrent des réactivités du même ordre de grandeur. Cependant la voie (IIb) a été proposée dans le cas de cétones encombrées [7].

La complexité du système envisagé se trouve encore accrue du fait que le THF, solvant nucléophile, est susceptible de provoquer l'ionisation du bromure de crotylmagnésium [8] *, ce qui conduit à ne pas écarter la possibilité d'interconversion d'un mécanisme S_{E1} .

Devant une telle complexité, dans l'état des travaux actuels, il serait peu prudent de proposer une interprétation définitive de la dynamique de la réaction.

On ne peut donc pas conclure, sur le fond, en la matière.

Cependant, il n'est pas inintéressant du point de vue préparatif, de comparer les méthodes (A) et (B) [1] mises en jeu pour la préparation des dérivés β -alcénylés des métaux de la colonne IVB.



Les résultats expérimentaux se trouvent réunis dans le Tableau 2. On peut en dégager les faits essentiels suivants:

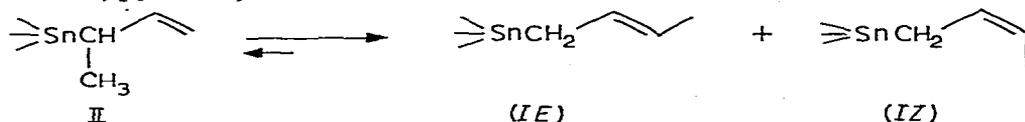
(1) En aucun cas le dérivé organométallique ramifié II n'a pu être isolé seul. Il se forme dans de meilleures conditions lorsqu'on met en jeu la méthode magnésienne (A). En aucun cas il n'a pu être mis en évidence pour $M = Pb$.

(2) Les dérivés crotyliques, (Z) et (E), sont isolés seuls, dans tous les cas pour $M = Pb$, en opérant entre -40 et $-20^\circ C$ pour $M = Sn$.

(3) La mise en oeuvre de lithiens (B) donne un mélange plus riche en isomère *cis* (Z) que la méthode magnésienne.

De quelques propriétés des dérivés β -alcénylés de l'étain, $M = Sn$

Les dérivés β -alcénylés de l'étain ($M = Sn$), possèdent une liaison labile C—M; celle-ci se manifeste, tout particulièrement, comme nous l'avons montré [2,9], par une sensibilité aux agents nucléophiles. Ainsi, sous l'action de solvants nucléophiles, en excès, on observe, d'une part, (a) une isomérisation allylique (méthanol, pyridine):



et d'autre part, (b) une interconversion *cis*—*trans* (DMSO):



* Le chlorure de crotylmagnésium existe dans l'éther ou le THF anhydres, sous forme d'un groupement allylique à double liaison localisée lié à un atome de magnésium localisé, soit par une liaison σ très polarisée, soit sous forme d'une paire d'ions intimes [6].

Cette dernière est beaucoup moins rapide. Le rapport des isomères à l'équilibre est voisin de 1. Pour le triméthylcrotylétain cet équilibre est atteint au bout d'environ 100 h à 50°C; en revanche, dans des conditions expérimentales identiques, aucune isomérisation n'a pu être décelée au bout de 120 h pour les triphénylcrotylétains.

Le chlorure mercurique, acide de Lewis, conduit également à une isomérisation allylique.

La labilité de la liaison C—M se manifeste aussi dans la faible stabilité de ces composés; le triméthyl- α -méthallylétain (II), abandonné quelques jours à l'air, à température ambiante, ou distillé sous pression réduite, conduit à un mélange de dérivés linéaires correspondants ($Z + E$; $Z/E = 7/3$). Le triphényl- α -méthallylétain, plus stable (il peut être conservé à température ambiante sans altération appréciable pendant plusieurs semaines) conduit, par distillation, à un mélange de dérivés linéaires ($Z + E$; $Z/E = 1$).

Conclusion

Les halogénures organométalliques des métaux de la colonne IVB, de type $(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MX}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) réagissent sur le bromure de crotylmagnésium, en solution dans l'éther et le THF anhydres, pour conduire, dans le cas général, à un mélange de deux isomères primaires, Z et E , et de leur isomère allylique secondaire (II).

Si, dans l'état actuel des travaux, on ne peut conclure sur la dynamique de la réaction, la comparaison de la réaction étudiée à l'action des métalates de lithium $(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MLi}$, sur les chlorures de crotyle et d' α -méthallyle [1] permet de dégager, du point de vue préparatif, les faits essentiels suivants: le dérivé organométallique allylique ramifié (II) n'a pu être, en aucun cas, isolé seul, sa formation est favorisée dans la méthode magnésienne; cependant, pour $M = \text{Pb}$, dans tous les cas, seuls les dérivés linéaires ($Z + E$) ont pu être mis en évidence.

Les dérivés α -méthallyliques de l'étain s'isomérisent aisément en leurs isomères linéaires.

Partie expérimentale

(1) Solvants et réactifs utilisés

THF anhydre, distillé sur LiAlH_4 avant utilisation.

Ether anhydre, conservé sur Na.

Halogénures organométalliques, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$; se rapporter à la première partie de ce travail [1].

Bromure de crotyle. Commercial, Merck, pur.

(2) Condensation des halogénures organométalliques, $R_3\text{MX}$, avec le bromure de crotylmagnésium

Toutes les réactions de condensation sont conduites en atmosphère de gaz inerte (azote, argon).

Mode opératoire: A 10 ml d'une solution de magnésien de bromure de crotyle

préparée, selon M. Gaudemar [10] *, à partir d'une solution étherée, (0.7 M) de bromure de crotyle, filtrée et maintenue à la température désirée, on ajoute goutte à goutte en agitant 25 ml d'une solution (0.2 M) de l'halogénure organométallique dans du THF anhydre. L'addition terminée le mélange réactionnel est décomposé immédiatement ** par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, refroidie à 0°C. La suite des opérations est identique à celles mises en jeu pour la condensation des métalates de lithium, R₃MLi, avec un chlorure allylique [1].

L'identification des composés ainsi que l'analyse quantitative des mélanges obtenus ont été effectuées en mettant en jeu conjointement les spectroscopies RMN et infra-rouge. Les caractéristiques spectroscopiques ayant permis de caractériser et de doser les isomères sont données dans la première partie de ce travail [1].

Bibliographie

- 1 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 155.
- 2 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 276 (1973) 1637.
- 3 L.H. Sommer, Stereochemistry Mechanism and Silicon, McGraw-Hill, New York, 1965 (a), p. 175, (b) p. 27; L.H. Sommer, G.A. Parker, N.C. Lloyd, C.L. Frye et K.W. Michael, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 857 et réf. citées.
- 4 R. Corriu et G. Royo, J. Organometal. Chem., 40 (1972) 229; R. Corriu et J. Masse, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 51 et autres travaux.
- 5 J.E. Nordlander, W.C. Young et J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 494.
- 6 D.A. Hutchinson, K.R. Beck, R.A. Benkeser et J.B. Gutzner, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 7075 et réf. citées.
- 7 H. Felkin et C. Frajerman, Tetrahedron Lett., (1970) 1045.
- 8 C. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 4031.
- 9 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 274 (1972) 2118.
- 10 M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1959) 1475.
- 11 H. Sakurai, Y. Kudo et H. Miyoshi, Bull. Soc. Chim. Japan, 49 (1976) 1433.

* Pour l'addition du bromure de crotylmagnésium on utilise l'ampoule à brome habituelle, en réglant le goutte à goutte très lentement.

** Ou après plusieurs heures de contact (Tableau 1).