

## STRUCTURE DES PEROXYDATES OBTENUS PAR ACTION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SUR DES ORGANOMETALLIQUES DERIVES DU BROMURE DE CROTYLE

STANISLAS CZERNECKI, CONSTANTIN GEORGOULIS et ELIE MICHEL

*Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Cinétique et Mécanismes de Réactions organiques, E.R. 84. Associée à l'Université Pierre et Marie Curie, Tour 54-55, E 1.02, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 29 avril 1977)

### Summary

Butenylmagnesium, butenylzinc and butenylaluminium bromides are oxidized at low temperature ( $-80$  and  $-100^{\circ}\text{C}$ ). The qualitative and quantitative studies of the reaction products after reduction by  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$  and  $n\text{-BuMgBr}$  show that the secondary structure is dominant in the peroxides formed.

### Résumé

L'oxydation des organo-magnésien, -zincique et -aluminique dérivés du bromure de crotyle est faite à basse température ( $-80$  ou  $-100^{\circ}\text{C}$ ).

La nature et les quantités des alcools obtenus lors de la réduction par  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$  et  $n\text{-BuMgBr}$  des mélanges des peroxydates formés montrent que la structure secondaire y est prépondérante.

---

Au cours d'un travail antérieur [1], nous avons étudié l'oxydation par l'air de quelques organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques solvatés, dérivés du bromure de crotyle. Nous avons pu montrer que dans ces conditions la réaction d'oxydation conduit essentiellement à des mélanges du butène-2 ol-1 *cis* et *trans* ( $\text{R}'_2\text{OH}$  et  $\text{R}'_E\text{OH}$ ) de butène-1 ol-3 ( $\text{R}''\text{OH}$ ) et des sept hydrocarbures diéniques  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  résultant de la combinaison deux à deux des quatre formes possibles du motif crotyle (secondaire gauche et droit  $\text{R}''$ , primaire "E" ou *trans*- $\text{R}'_E$  et primaire "Z" ou *cis*- $\text{R}'_Z$ ).

Le schéma réactionnel communément admis [2] pour l'oxydation des organo-magnésiens comporte deux étapes 1 et 2, avec  $\text{R}$  = alcoyle saturé ou acétylénique, cycloalcoyle, benzyle et aryle.

Le cas où  $\text{R}$  est  $\alpha$ -éthylénique a été très peu étudié jusqu'ici [3,4]. Or, l'éventualité d'une transposition allylique offre dans ce domaine des possibilités supplé-



mentaires pour la définition d'un schéma réactionnel précis.

La proportion des alcools formés dans ce cas dépend en premier lieu de la structure du peroxydate allylique produit lors de la première étape.

En effet, la réaction 1 peut donner le peroxydate secondaire  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OOMgBr})\text{-CH}=\text{CH}_2$  et/ou les peroxydates primaires (*Z* et/ou *E*)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OOMgBr}$ . De plus, l'oxydation d'une seconde molécule d'organomagnésien par ces peroxydates peut se faire avec ou sans transposition au niveau de l'organomagnésien.

Avant de proposer un mécanisme pouvant rendre compte des proportions d'alcools obtenus [1], nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à définir la structure du ou des peroxydates intermédiaires.

Nous avons préparé ce composé à basse température et forte dilution par la méthode de Walling et Buckler [2] et tenté de l'isoler pour faire son spectre de RMN. Celui-ci présente un doublet correspondant aux hydrogènes du  $\text{CH}_3$  à 1.15 ppm par rapport au DSS \*, ce qui correspond à la structure secondaire. En effet, les déplacements chimiques des hydrogènes des méthyles des alcools secondaire et primaire correspondants sont respectivement 1.2 ppm (TMS) et 1.7 ppm (TMS). De plus, la région du spectre correspondant aux hydrogènes vinyliques est tout-à-fait comparable à celle du butène-1 ol-3.

Afin de nous mettre à l'abri de toute isomérisation ou décomposition qui pourraient intervenir lors des traitements utilisés, nous nous sommes orientés vers des méthodes indirectes permettant d'établir par filiation la structure du ou des peroxydates réellement formés dans la réaction 1.

A cet effet, nous avons retenu deux méthodes de réduction. (1) Réduction par la triphénylphosphine, soit par addition consécutive de ce réactif au peroxydate déjà formé, soit par action quasi simultanée in situ; et (2) réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

Celles-ci sont réputées conduire aux alcools correspondants sans transposition. Il est connu que la triphénylphosphine réduit l'hydroperoxyde de phényl-1 éthyle avec conservation de sa configuration [5,6]. Elle réduit aussi l'hydroperoxyde de cumyle et celui de 9-*trans*-décallyle dans un mélange éthanol/eau marquée à  $^{18}\text{O}$  en donnant des alcools et des phosphites exempts de cet isotope [7]. Nous avons également utilisé l'hydrure de lithium et d'aluminium déjà employé pour réduire des hydroperoxydes de ce type [8]. Finalement, nous avons réalisé, à titre de comparaison, la réduction du peroxydate par un organomagnésien saturé, celui du bromure de n-butyle.

Ces trois méthodes ont donné des mélanges des trois alcools allyliques possibles. La composition de ces mélanges déterminée par CPV en présence d'un étalon interne figure dans le Tableau 1.

De ces résultats, il ressort une très nette prépondérance du butène-1 ol-3 dans tous les cas étudiés, ce qui implique une prédominance de la structure secondaire pour le peroxydate.

Toutefois, nous avons relevé dans la littérature [4] un travail attribuant la structure primaire à l'hydroperoxyde de butényle obtenu à partir de l'organo-

\* Diméthyl-2,2 sila-2 pentane-5 sulfonate de sodium.

TABLEAU 1

PROPORTIONS DES ALCOOLS ALLYLIQUES OBTENUS EN REDUCTION DES PEROXYDATES PREPARES A PARTIR DU BROMURE DE CROTYLMAGNESIUM<sup>a</sup> DANS L'OXYDE D'ETHYLE

| Alcools formés (%)             | Réducteur                        |                |    |                |        |        |                    |                       |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------|----|----------------|--------|--------|--------------------|-----------------------|
|                                | PPh <sub>3</sub> <sup>b, e</sup> |                |    |                |        |        | LiAlH <sub>4</sub> | n-BuMgBr <sup>d</sup> |
|                                | A <sup>d</sup>                   | B <sup>d</sup> | C  | D <sup>d</sup> | E      | F      |                    |                       |
| R <sup>o</sup> OH              | 77.5                             | 73             | 69 | 65             | ≈100   | ≈100   | 59                 | 65                    |
| R <sub>F</sub> <sup>o</sup> OH | 11.0                             | 15             | 17 | 17             | traces | traces | 20.5               | 18                    |
| R <sub>Z</sub> <sup>o</sup> OH | 11.5                             | 12             | 14 | 18             | traces | traces | 20.5               | 17                    |
| Rendement (%) <sup>c</sup>     | 72                               | 61             | 62 | 64             | 55     | 40     | 63                 | 93                    |

<sup>a</sup> L'organomagnésien est débarassé dans tous les cas des hydrocarbures de doublement formés lors de sa préparation. <sup>b</sup> Dans toutes les réductions à la triphénylphosphine, nous avons décelé la présence de faibles quantités de produits lourds non identifiés. <sup>c</sup> Rendement calculé par rapport à l'organomagnésien dosé par la méthode de Jolibois. <sup>d</sup> Dosages contrôlés par un essai "temoin" pour déterminer l'ampleur d'une oxydation parasite. <sup>e</sup> Méthodes: A. Oxydation à -80°C, réduction après 3 h à -80°C. B. Oxydation à -100°C en présence de PPh<sub>3</sub> (excès de 50%). C. Oxydation à -100°C en présence de PPh<sub>3</sub> (excès de 200%). D. Oxydation à -80°C en présence de PPh<sub>3</sub> (excès de 50%). E. Oxydation à -100°C, acidification par 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et retour progressif à la température ambiante. Réduction par PPh<sub>3</sub> après 48 h à 20°C.

zincique correspondant. Nous avons, par conséquent, étendu notre méthode d'étude à l'organozincique et l'organoaluminique dérivés du bromure de crotyle. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2.

L'ensemble des ces données expérimentales conduit aux constatations suivantes: (a) l'alcool secondaire est très largement prépondérant dans tous les cas étudiés; et (b) la composition des mélanges réactionnels reflète une évolution avec le temps en faveur de la forme secondaire lorsque la réduction est faite après la formation des peroxydates et une baisse corrélative des rendements.

On peut donc conclure que l'oxydation de l'organomagnésien conduit à un mélange des peroxydates dans lequel la forme secondaire domine. R<sup>o</sup>OOMgX/R<sup>o</sup>OOMgX 70/30 à -100°C (Essai C). Cette composition évolue en fonction

TABLEAU 2

PROPORTIONS DES ALCOOLS ALLYLIQUES OBTENUS PAR REDUCTION PAR PPh<sub>3</sub> DES PEROXYDATES DE CROTYLZINC ET CROTYLALUMINIUM<sup>a</sup>

| Alcools formés (%)             | Bromure de crotylzinc |    | Bromure de crotylaluminium |
|--------------------------------|-----------------------|----|----------------------------|
|                                | A <sup>b</sup>        | D  | A                          |
| R <sup>o</sup> OH              | ≈100                  | 76 | 70                         |
| R <sub>F</sub> <sup>o</sup> OH | traces                | 16 | 22                         |
| R <sub>Z</sub> <sup>o</sup> OH | traces                | 8  | 8                          |
| Rendement (%)                  | 32                    | 37 | 23                         |

<sup>a</sup> Le réducteur est PPh<sub>3</sub> dans tous les cas. A et D se rapportent aux conditions décrites dans le Tableau 1. Les rendements sont calculés par rapport à l'organométallique dosé par Jolibois (zincique) ou complexométrie et acidimétrie [9] (alumine). Pour leur préparation cf. Partie expérimentale. <sup>b</sup> Dosage contrôlé par un essai témoin.

du temps pour aboutir à des solutions ne contenant pratiquement que la forme secondaire (Essais E et F) confirmant ainsi les résultats de la RMN.

Cette évolution n'est probablement pas une simple équilibration en faveur de la forme la plus stable car en même temps, le rendement global diminue. Il semble donc que les peroxydates primaires disparaissent par des voies réactionnelles parasites.

La présence des formes primaires a été saisie grâce à une technique du type "Saytzeff" qui nous permet de réduire les peroxydates par  $\text{PPh}_3$  au fur et à mesure de leur formation.

Toutefois, on pourrait envisager, malgré les précautions prises, une réaction compétitive de l'organomagnésien, non encore oxydé, sur les peroxydates déjà formés. Mais, celle-ci devrait conduire à des alcoolates stables, qui se retrouveraient sous forme d'alcools dans tous les mélanges réactionnels finaux et les rendements ne devraient pas en être affectés.

Les essais E et F montrent qu'il n'y a que des traces d'alcools primaires et les rendements baissent.

Il y a donc de très fortes présomptions pour que les alcools primaires proviennent de la réduction de peroxydates primaires.

L'absence de la réaction compétitive ci-dessus évoquée est confirmée par l'essai où le réducteur est l'organomagnésien de n-butyle. En effet, les quantités de butanol et des buténols obtenues sont pratiquement identiques et respectivement égales à 96 et 93% des organométalliques de départ.

En conclusion, ce travail a permis de déterminer la composition du mélange de peroxydates crotyliques à un stade aussi proche que possible de leur formation.

Le mode d'insertion de l'oxygène (Etape 1) ainsi que le mécanisme d'action des peroxydates sur une autre molécule d'organométallique (Etape 2) feront l'objet d'une autre publication.

## Partie expérimentale

### *Organométalliques*

Tous les organométalliques ont été préparés dans l'oxyde d'éthyle anhydre préalablement débarrassé de l'oxygène dissout par barbotage d'argon.

Le bromure de crotylmagnésium préparé dans l'oxyde d'éthyle est débarrassé des hydrocarbures de duplication selon une méthode déjà décrite [10].

L'organozincique est obtenu par réaction d'échange entre le chlorure de zinc anhydre et une solution étherée d'organomagnésien, dans des proportions équimolaires [11].

Le bromure de crotylaluminium se fait dans l'oxyde d'éthyle au reflux par action de bromure de crotyle sur de l'aluminium en grenaille préalablement amalgamé au chlorure mercurique [12]. Dans cette réaction, il n'y a pas formation d'hydrocarbures de doublement.

### *Peroxydates*

La solution de l'organométallique (1/100 de mol dans  $50 \text{ cm}^3$  d'oxyde d'éthyle) est introduite très lentement (45 min) au moyen d'une seringue action-

née par un moteur dans 200 cm<sup>3</sup> d'oxyde d'éthyle saturée d'oxygène par barbotage continu à basse température (−80 ou −100°C).

### Méthodes de réduction

**Triphénylphosphine.** La réduction est faite soit par addition après un temps variable (A, E, F) d'un excès de triphénylphosphine (0.015 mol dans 50 cm<sup>3</sup> d'oxyde d'éthyle); soit en préparant "in situ" le peroxydate (−80 ou −100°C) en présence d'un excès variable de réducteur (B, C, D).

**Hydrure d'aluminium et de lithium.** On ajoute 0.05 mol de LiAlH<sub>4</sub> à −100°C et hydrolyse par 10 cm<sup>3</sup> de soude à 3% après 10 h.

**Bromure de n-butylmagnésium.** Après avoir fait barboter de l'argon pendant 20 min pour se débarrasser de l'oxygène de la solution, on introduit à −80°C, 0.01 mol d'organomagnésien saturé. On laisse le mélange revenir à la température ambiante en agitant fortement.

**Traitement et analyses chromatographiques.** Dans tous les cas, le mélange est versé dans une solution froide de chlorure d'ammonium. On sature ensuite avec du chlorure de sodium, décante, extrait à l'oxyde d'éthyle. Les extraits sont séchés sur sulfate de sodium, concentrés puis ajustés à 20 cm<sup>3</sup> avec de l'oxyde d'éthyle et une quantité connue d'éthylbenzène qui sert d'étalon interne. Ce composé a été choisi car dans les conditions de CPV utilisées (Ucon Polar 20% sur chromosorb W, 5 m, 55°C), son temps de rétention est intermédiaire entre celui du butène-1 ol-3 et des butène-2 ol-1 *cis* et *trans*. Les concentrations en alcools sont déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie à partir des produits purs.

Dans tous les cas, on compare avec un témoin obtenu en hydrolysant, sous atmosphère d'argon, la même quantité de l'organométallique utilisé. Ceci permet de déduire les faibles quantités d'alcools (≈5%) dues à une oxydation parasite.

### Bibliographie

- 1 S. Czernecki, C. Georgoulis, B. Gross et C. Prévost, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 226 (1968) 1617.
- 2 C. Walling et S.A. Buckler, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 6032.
- 3 H.E. Seyfarth, J. Henkel et A. Riechi, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 4 (1965) 1074.
- 4 B.I. Chernyak, B.I. Koshouski et N.N. Cherbyak, J. Org. Chem. USSR 6 (1970) 1750.
- 5 A.G. Davies et R. Feld, J. Chem. Soc., (1955) 665.
- 6 A.G. Davies et R. Feld, J. Chem. Soc., (1958) 4637.
- 7 D.B. Davies, W.F. Goodyear et B. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 1393.
- 8 R. Menguy, A. Chauvel, G. Clement et J.C. Balaceanu, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 2643.
- 9 G. Charlot, Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale, Masson, Paris, 1966, p. 299.
- 10 B. Gross, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 3605.
- 11 D. Abenhaim, E. Henry-Basch et P. Freon, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 4043.
- 12 M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1958) 1475.