

PREPARATION D'ORGANO-MAGNÉSIENS SANS SOLVANT A 0°  
PAR ADSORPTION D'HALOGÉNURES D'ALCOYLE GAZEUX SUR  
FILMS DE MAGNÉSIUM ÉVAPORES

Yvonne GAULT  
Faculté des Sciences de Caen

(Received 8 November 1965)

L'objet de cette communication est d'exposer une nouvelle méthode d'obtention d'organo-magnésien sans solvant<sup>1</sup> et de montrer quelques-unes des possibilités ainsi offertes pour l'étude des mécanismes de réaction et des caractères structuraux de ces composés.

A 0°, les halogénures d'alcyle gazeux, introduits sous une pression de 20 à 200 torr. au contact d'un film de magnésium évaporé sous haut vide ( $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  torr.), s'adsorbent irréversiblement sur celui-ci pour donner naissance à des organo-magnésien.

Les conditions initiales de vide sont très importantes : les rendements en organo-magnésien sont faibles ou nuls si le magnésium est évaporé sous un vide primaire ( $10^{-2}$  torr.) ou si des traces d'air sont introduites à son contact après évaporation.

Au cours de l'adsorption de l'halogénure, le magnésium perd son éclat métallique et le magnésien ainsi formé se présente sous l'aspect d'un film solide et terne.

---

<sup>1</sup> De nombreux auteurs ont déjà préparé des organo-magnésien sans autre solvant qu'un excès d'halogénure<sup>1,2</sup>. Ces préparations en phase liquide exigent toujours des températures élevées.

Les films organo-magnésiens des chlorures ou bromures d'éthyle, isopropyle, n-propyle et n-butyle, ont été ainsi préparés.

Ces films d'organo-magnésiens sont intégralement solubles dans l'éther et manifestent toutes les propriétés chimiques des réactifs de Grignard solvatés. Ainsi le film de bromure d'éthyle-magnésium :

- réagit avec l'eau et les alcools avec dégagement d'éthane ;
- se décompose à partir de 180° en libérant un mélange d'hydrocarbures ou prédomine l'éthylène ;
- adsorbe les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) pour donner des adducts dont l'hydrolyse conduit principalement aux alcools d'addition normale ;
- etc.

Toutes ces réactions s'effectuent en milieu hétérogène gaz-solide à des vitesses beaucoup plus faibles qu'en solution.

Leurs cinétiques peuvent être étudiées à l'aide des techniques et montages utilisés pour l'étude des réactions catalytiques<sup>3</sup> : l'enceinte réactionnelle est directement connectée à la source d'un spectrographe de masse, et le balayage continu des spectres de masse permet de connaître à chaque instant la composition du mélange gazeux présent dans l'enceinte. Il est ainsi possible de suivre en fonction du temps non seulement la disparition des réactifs introduits, mais également l'apparition et l'évolution des produits secondaires ou intermédiaires. Si nécessaire, l'attribution des masses est contrôlée par chromatographie gazeuse.

Cette technique a été appliquée à l'étude de divers problèmes, dont nous donnerons ici quelques exemples.

#### 1°/ Adsorption de l'halogénure, réaction de Wurtz, effet promoteur de l'éther.

L'adsorption de l'halogénure sur le film de magnésium débute dès son introduction au contact de celui-ci. Aucune période d'induction n'est observée contrairement à ce qui a souvent lieu en solution. La vitesse d'adsorption diminue avec le temps. Elle est plus faible, et tend plus rapidement vers une limite dans le cas du bromure d'isopropyle (Fig. I) que dans celui des halogénures primaires.

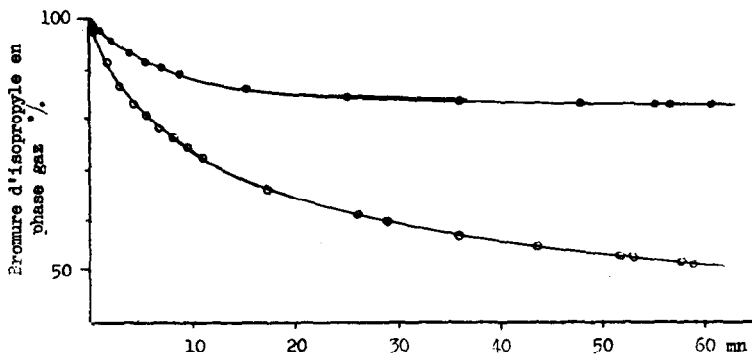


FIGURE I - Adsorption du bromure d'isopropyle sur film de magnésium à 0°  
 ● en l'absence d'éther  
 ○ en présence de 3% d'éther

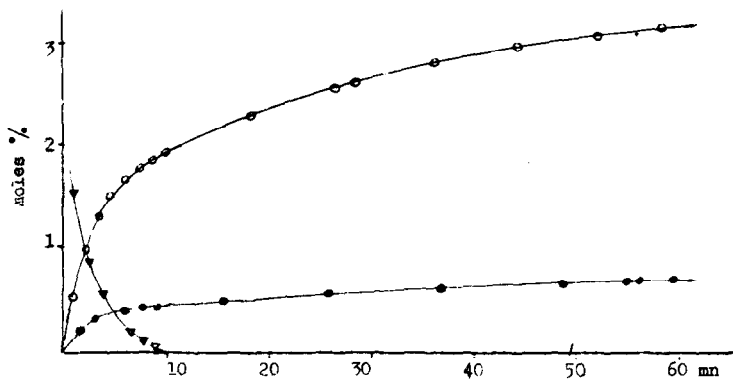


FIGURE II - Formation de diméthyl-2,3 butane (●: en l'absence d'éther, even présence de 3% d'éther) et adsorption de l'éther dans le 2ème cas (▼), au cours de l'adsorption du bromure d'isopropyle.

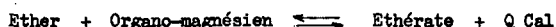
L'adsorption de l'halogénure s'accompagne de la formation d'une faible quantité d'hydrocarbure de duplication, apparaissant initialement (Fig. II).

Des traces d'éther mélangées à l'halogénure accélèrent l'adsorption de ce dernier<sup>3</sup> et augmentent appréciablement la vitesse et l'importance de la réaction de Wurtz. Les courbes cinétiques illustrant ces effets dans le cas du bromure d'isopropyle constituent les figures I et II. Des effets analogues sont constatés pour des autres halogénures.

On pourra noter d'une part que l'éther disparaît très rapidement de la phase gaz, d'autre part que le rapport molaire carbure formé sur halogénure adsorbé, autrement dit l'importance relative de la réaction de Wurtz, est plus grand en présence qu'en l'absence d'éther.

### 2°/ Chaleurs de formation des étherates.

Les éthers-oxydes sous une faible pression s'adsorbent réversiblement sur les films d'organo-magnésiens pour donner des composés d'addition :



Le système est univariant avec un seul constituant en phase gaz : l'éther. Une pression d'équilibre peut donc être déterminée pour chaque température. Il est ainsi possible d'obtenir facilement les chaleurs de formation des étherates d'organo-magnésiens.

Ainsi, de la figure III, où sont portés les logarithmes des pressions d'équilibre de l'éther éthylique en présence de bromure d'isopropyle-magnésium et de son étherate, peut être déduite la chaleur de formation de l'étherate : 6,3 KCal/mole.

### 3°/ Thermodécomposition

Le film de bromure d'éthylmagnésium se décompose vers 180° en libérant un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés<sup>3</sup>. Parmi ces derniers, dont l'éthylène constitue de loin le produit principal, on constate la présence de butènes et d'héxènes ; l'étude cinétique montre que tous ces hydrocarbures sont formés initialement.

<sup>3</sup> L'effet promoteur de l'éther sur la formation des organo-magnésiens difficiles à préparer dans des conditions non classiques, a déjà été signalé<sup>4</sup>.

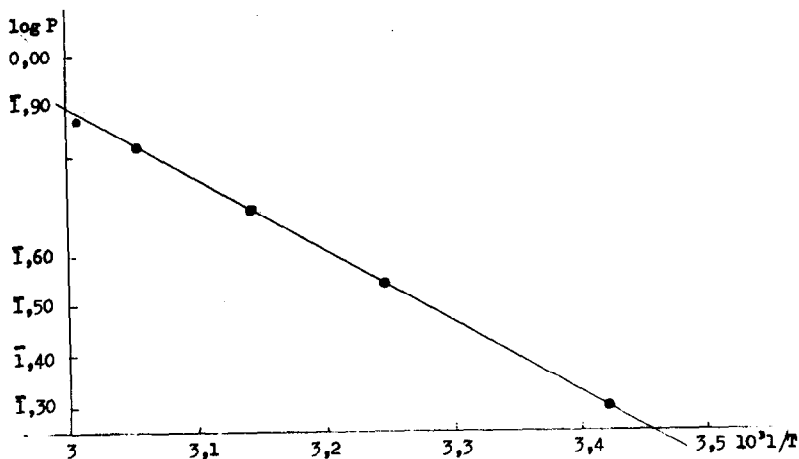
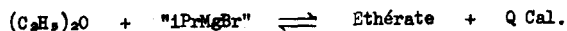


FIGURE III - Droite d'ARRHENIUS pour l'équilibre



L'apparition initiale de ces polymères parmi les produits de décomposition ne permet pas d'attribuer leur formation à un mécanisme de croissance de chaîne à partir de l'éthylène.

Si la décomposition du bromure d'éthylmagnésium est réalisée en présence de propylène, des quantités appréciables de pentènes et plus faibles d'heptènes sont également formées, et ce, dès l'origine.

Ces résultats suggèrent l'existence de réactions à haute température, soit entre les oléfines et les organo-magnésiens eux-mêmes, soit entre les oléfines et les radicaux produits au cours de la décomposition.

Les travaux dont nous venons d'exposer quelques résultats préliminaires sont actuellement poursuivis.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, "Grignard Reactions of non-metallic substances", Constable et C\*, Ltd. (Londres 1954) pp. 53 - 56
- (2) V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN, "Traité de Chimie Organique", Masson (Paris 1937), tome V, pp. 91 - 93.
- (3) C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc., A 207 , 539 (1951)
- (4) E.T. BLUES et D. BRYCE-SMITH, Chem. and Ind., 1533 (1960)
- (5) E. WIBERG et R. BAUER, Z. Naturforsch., 5 b, 396 (1950)  
Chem. Ber. 85 , 593 (1952)