

REACTION DE SIMMONS-SMITH EN PRESENCE DE FILMS EVAPORES DE MAGNESIUM ET DE ZINC.
NATURE DE L'INTERMEDIAIRE.

Christian FAUVEAU, Yvonne GAULT et François G. GAULT

Département de Chimie - Faculté des Sciences de Caen.

(Received 2 February 1967; in revised form 17 May 1967)

Magnésium :

Il y a quelque temps, l'un de nous montrait que des organo-magnésiens comparables aux réactifs de Grignard solvatés pouvaient être obtenus en l'absence de solvant par adsorption d'halogénures d'alcyle gazeux sur des films de magnésium évaporés sous haut vide (1).

Nous nous proposons de décrire ici la réalisation dans des conditions analogues - action de chlorure de méthylène et d'une oléfine en phase gaz sur un film de magnésium - d'une réaction habituellement effectuée en solution et en présence de zinc : la réaction de Simmons-Smith (2 - 4).

Si un mélange équimoléculaire d'oléfine et de chlorure de méthylène est introduit sous une pression de 20 torr au contact d'un film de magnésium à 50°C, un hydrocarbure cyclopropanique est formé.

Ainsi le chlorure de méthylène en présence de magnésium réagit avec l'isobutène, le butène-2 cis, le butène-2 trans, le butène-1 et le méthyl-2 butène-2, pour donner, en 150 minutes, avec des rendements de 5 à 10% par rapport à l'oléfine, respectivement les gemdiméthyl-, diméthyl-1,2 cis, diméthyl-1,2 trans, éthyl- et triméthyl-1,1,2-cyclopropanes.

Tous ceux-ci ont été identifiés par chromatographie de gaz, spectrométrie de masse, et hydrogénolyse sur platine/alumine.

Dans le cas des butènes-2 cis et trans, la réaction est entièrement stéréospécifique.

La réaction de synthèse est accompagnée de la formation d'une petite quantité d'éthylène (0,6% au maximum), due à la décomposition de l'intermédiaire organo-magnésien.

Aucun autre produit secondaire n'est formé ; aucune isomérisation de l'oléfine initiale n'a pu être décelée.

La détermination des rendements (par chromatographie de gaz) dans des réactions compétitives a permis de comparer les vitesses de réaction du butène-2 cis (1,1), du butène-2 trans (1,00), et du butène-1 (0,56). Le classement des vitesses de réaction des oléfines diversement substituées est donc le même sur film de magnésium et en présence du couple zinc-cuivre (3).

En vue de déterminer la nature de l'intermédiaire organo-métallique responsable de la réaction de synthèse, le chlorure de méthylène a été adsorbé seul sur un film de magnésium, dans les mêmes conditions que le mélange oléfine-chlorure de méthylène. L'hydrolyse du composé ainsi formé fournit exclusivement le méthane ; aucune trace de chlorure de méthyle n'a pu être décelée.

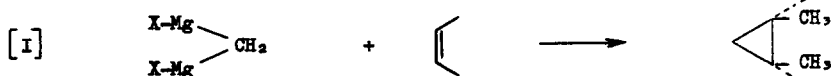
Le composé organométallique (I) formé sur film de magnésium est donc le même que celui qui avait été caractérisé par Emschwiller lors de la réaction d'une solution étherée d'iodeure de méthylène sur le magnésium (5) :



L'absence d'halogémure de méthyle dans l'hydrolysate, constatée par Emschwiller et nous-mêmes, permet de conclure à l'absence, aux côtés de (I), de la forme dissymétrique XCH_2MgX (II).

Ces résultats permettent de proposer un mécanisme pour la réaction de synthèse des cyclopropanes en présence de magnésium :

Le magnésien symétrique (I), mis en évidence, se comporte comme un carbène lié et réagit avec les oléfines pour donner des hydrocarbures cyclopropaniques suivant la réaction 1 :



Le caractère Carbène lié du composé [I] est confirmé par l'absence des composés d'insertion oléfiniques qui apparaîtraient avec des carbènes libres, et par le fait que le chlorure de méthylène ne réagit pas avec les aldéhydes en présence d'un film de magnésium.

Zinc :

Nous nous proposons maintenant de montrer que la réaction de synthèse des hydrocarbures cyclopropaniques en présence de zinc (réaction de Simmons-Smith) met, elle aussi, en jeu l'organométallique symétrique $(\text{XZn})_2\text{CH}_2$ (III) et non le zincique dissymétrique XZnCH_2X (IV), comme le pensent Simmons et Smith (2,3).

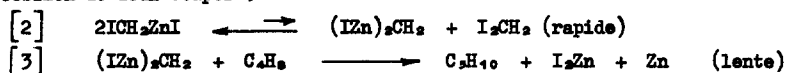
La réaction de synthèse des cyclopropanes sur film de zinc est effectuée dans les mêmes conditions qu'avec le magnésium : un mélange d'oléfine (10 torr) et de chlorure de méthylène (10 torr) en présence d'un film de zinc à 50° donne des dérivés cyclopropaniques, mais avec des vitesses 5 à 10 fois plus petites qu'en présence de magnésium ; de plus, on observe l'isomérisation partielle de l'oléfine originelle. Ainsi le butène I donne après 150 minutes, 2,3% de butène trans, 0,7% de diméthylcyclopropane trans et 0,7% d'éthylcyclopropane ; le butène cis et le diméthylcyclopropane cis sont formés en quantités négligeables.

L'hydrolyse du composé formé par adsorption du chlorure de méthylène sur le zinc conduit exclusivement au méthane ; aucune trace de chlorure de méthyle n'a pu être décelée. Le composé organométallique formé est donc le zincique symétrique (III), et non le zincique dissymétrique (IV) ; ceci rapproche la réaction sur films de zinc des réactions effectuées avec le couple zinc-cuivre dans d'autres solvants que l'éther (acétate d'éthyle, éthylène-glycol, tétrahydrofurane). Dans ces solvants, l'organozincique formé de manière prédominante semble être le symétrique (III) et non le dissymétrique (3, 6).

Ces expériences montrent que la réaction en présence de films de zinc est qualitativement la même qu'en présence de magnésium, à l'exclusion toutefois de l'isomérisation des oléfines qui est probablement due à l'action catalytique du zinc et qui sera discutée ultérieurement. Il est par conséquent logique de penser que l'intermédiaire réactionnel dans la synthèse des cyclopropanes en présence de films de zinc est le zincique symétrique (III).

Dans la réaction de Simmons-Smith, effectuée dans l'éther, le zincique dissymétrique (IV) est formé de manière prédominante, comme le montrent les résultats de l'hydrolyse (3, 6). Il n'est toutefois pas exclu que le zincique symétrique (III) soit présent lui-aussi en petites quantités ; en effet l'hydrolyse des produits de décomposition du zincique dissymétrique (IV) donne des quantités importantes de méthane (6).

Il serait alors tentant de considérer la réaction de synthèse en solution comme la succession de deux étapes :



Ce schéma, avec l'équilibre [2] rapidement réalisé et la réaction [3] lente et contrôlant la vitesse, expliquerait bien l'ordre 1 par rapport à l'oléfine qui a été observé dans les réactions en solution dans l'éther (4).

REFERENCES

1. Y. Gault, Tetrahedron Letters, 69 (1966)
2. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5323 (1958)
3. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4256 (1959)
4. E. P. Blanchard, H. E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1337 (1964)
5. G. Emschwiller - C. R. Acad. Sci. 183, 665 (1926)
6. G. Emschwiller - C. R. Acad. Sci., 188, 1555 (1929).