

MAGNESIACYCLOALCANES

PREPARATION ET PROPRIETES REDUCTRICES.

Bernard Denise, Jean-François Fauvarque et Jean Ducom.

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,*

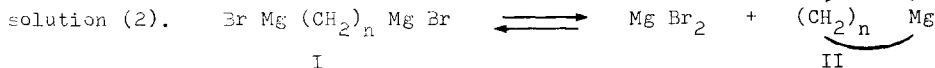
24, rue Lhomond, Paris 5°, France.

(Received in France 7 December 1969; received in UK for publication 29 December 1969)

La méthode de Schlenk permet la préparation de magnésiacycloalcanes dans le tétrahydrofuranne (THF). Par remplacement du solvant, nous avons obtenu ces magnésiens dans le dioxanne et l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Ces solvants permettent la mesure du degré d'association par cryoscopie. Nous avons utilisé la géométrie particulière de ces magnésiens cycliques pour démontrer que, dans le THF, la réduction d'une cétone en alcool secondaire s'effectue selon le mécanisme de Whitmore.

PREPARATION DANS LE THF, LE DIOXANNE ET LE HMPT.

Nous avons préparé les dimagnésiens I (n=4,5,6) à partir des dérivés dibromés correspondants dans le THF selon les méthodes déjà décrites (1). L'addition de dioxanne précipite presque totalement $MgBr_2$ laissant le magnésien "symétrique" en solution (2).



Pour éliminer complètement le brome et posséder un solvant bien défini, nous remplaçons totalement le THF par du dioxanne en distillant le mélange THF-dioxanne au fur et à mesure de l'addition du dioxanne. $MgBr_2$ étant insoluble dans le dioxanne (2), nous obtenons ainsi une solution de magnésien "symétrique" environ 0,10 molaire, ne contenant ni brome ni THF. Ces solutions dans le dioxanne sont peu stables et se transforment facilement en un gel colloïdal. L'addition de HMPT aux solutions précédentes suivie d'évaporation sous vide (0,01 torr) à 50° C (3) permet d'obtenir ces magnésiens "symétriques" sans dioxanne en solution parfaitement stable dans le HMPT.

* Laboratoire de Mécanismes Réactionnels, associé au CNRS.

STRUCTURE.

La structure de $C_5H_{10}Mg$ dans le THF est connue (4): il existe un équilibre monomère - dimère de constante $K = 531 \pm 81$ l/mole à $28,25^\circ$ C. La cryoscopie dans le dioxanne et le HMPT (5,6) permet de mesurer le degré d'association "i" des magnésia-cycloalcanes préparés dans ces solvants. Les résultats indiqués sont reproductibles avec une bonne précision dans le HMPT. Dans le dioxanne l'instabilité des solutions provoque parfois l'observation de degrés d'association plus élevés que ceux indiqués.

Solvant	Concentration	n = 4	n = 5	n = 6
Dioxanne	0,05 à 0,08 M	"i" = 1,4	"i" = 1,3	"i" = 1,4
HMPT	0,07 à 0,17 M	"i" = $1,17 \pm 0,07$	"i" = $1,0 \pm 0,02$	"i" = $1,10 \pm 0,05$

Il nous paraît donc possible d'affirmer que les composés $C_nH_{2n}Mg$ étudiés sont monomères et par suite cycliques dans le HMPT (structure II).

Le résultat que nous obtenons dans le dioxanne est moins précis mais voisin de celui obtenu pour $C_5H_{10}Mg$ dans le THF par Holtkamp, Blomberg et Bickelhaupt (4). Comme eux, nous obtenons une forte proportion de monomère à ces concentrations; ce qui nous permet de penser que dans le THF comme dans le dioxanne, les magnésiens $C_nH_{2n}Mg$ (n = 4,5,6) se présentent de façon prépondérante sous la forme monomère cyclique II.

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CYCLIQUE SUR LA REACTIVITE DES MAGNESIENS.

Nous avons comparé la réactivité des magnésiens 1 à 10 sur la diisopropylcétone dans le THF. Par suite de notre méthode de préparation, les solutions de magnésiens "symétriques" contiennent environ 10% de dioxanne et moins de $5 \cdot 10^{-4}$ M/Kg de bromure de magnésium. Nous avons vérifié que ces conditions ne changent pas la réactivité par rapport au THF pur en absence totale de $MgBr_2$ dans le cas simple de Et_2Mg .

Le tableau présente d'abord les résultats concernant la réactivité comparée des magnésiens mixtes et symétriques d'éthyle et de butyle, ce qui permet de connaître l'influence de $MgBr_2$. Nous avons ensuite donné les résultats concernant les magnésiens bifonctionnels: les magnésiens halogénés peuvent exister en équilibre sous les formes ouvertes I et cycliques II, les magnésiens "symétriques" uniquement sous la forme cyclique II, de façon prépondérante monomère (4). Nous observerons donc l'influence de la forme cyclique.

TABLEAU

% des produits de la réaction sur "a" des magnésiens 1 à 10 à 20° C pendant 24h.
("a") = 0,25 M/Kg; (Mg basique) = 0,25 équiv./Kg; solvant THF.

		$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-C-OH} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{-C-OH} \\ \\ \text{iPr} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{iPr} \\ \\ \text{HO-C-(CH}_2)_n\text{-C-OH} \\ \quad \\ \text{iPr} \quad \text{iPr} \end{array}$					
		"a"	"b"	"c"	"d"	"e"					
<u>Magnésiens aliphatiques simples.</u>							a	b	c		
Mixtes	1) EtMgBr						10	36	50		
	2) BuMgBr						11	36	52		
Symétriques	3) Et ₂ Mg						30	20	40		
	4) Bu ₂ Mg						40	18	39		
<u>Magnésiens bifonctionnels.</u>							a	b	c	d	e
Mixtes	5) C ₆ H ₁₂ Mg ₂ Br ₂						13	36	26	3	11
	6) C ₅ H ₁₀ Mg ₂ Br ₂						40	18	23	4	6
	7) C ₄ H ₈ Mg ₂ Br ₂						30	12	28	1,5	12
"Symétriques"	8) C ₆ H ₁₂ Mg						22	20	28	3	10
	9) C ₅ H ₁₀ Mg						44	6	35	2	1
	10) C ₄ H ₈ Mg						35	4	30	2	12

Les résultats sont reproductibles à 10% près en valeur relative.

Nous constatons une forte diminution de la réduction (alcool secondaire "b") avec les magnésiens bifonctionnels en C₄ et C₅, diminution particulièrement sensible avec les "symétriques" (magnésiens 9 et 10). Cet effet n'est pas observé avec le magnésien bifonctionnel en C₆ (magnésiens 5 et 8). Nous devons donc conclure que les magnésiens cycliques en C₄ et C₅ ne sont pas réducteurs; le très faible % de réduction obtenu avec les magnésiens 9 et 10 pouvant s'expliquer par la transformation du magnésien intermédiaire III en alcool éthylnique "d" et par la présence résiduelle d'une faible quantité de MgBr₂.



L'extension du travail à d'autres substrats et solvants est en cours.

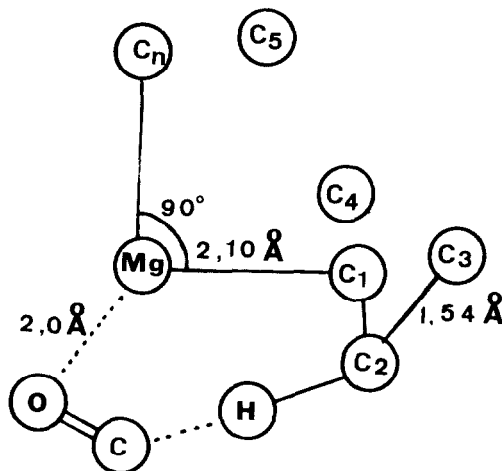
MECANISME.

On admet généralement que la réduction d'une cétone en alcool secondaire par un magnésien s'effectue selon un transfert électronique à 6 centres, équivalent à une élimination de Mg H par un mécanisme E_2 cis (mécanisme de Whitmore). L'examen des modèles moléculaires montre que ce mécanisme

est défavorisé pour les magnésiens cycliques en C_4 et en C_5 , mais qu'il est possible pour le magnésien cyclique en C_6 . Dans une élimination de ce type, l'énergie de l'état de transition

est minimum quand les groupes partant sont coplanaires. Cela impose une distance minimum $C_3 - C_n = 4,05 \text{ \AA}$, il faut au moins 2 atomes de carbone pour fermer le cycle. Si la réduction s'effectuait par un mécanisme E_2 trans,

elle serait possible dans tous les cas, sans interactions stériques entre le magnésien et les groupes isopropyle de la cétone, interactions qui empêchent aussi le mécanisme de Whitmore pour les magnésiens cycliques en C_4 et C_5 . La suppression presque totale de la réduction pour les magnésiens 9 et 10 ne s'explique donc qu'avec un mécanisme E_2 cis. Nous démontrons ainsi le mécanisme de Whitmore dans le THF.



BIBLIOGRAPHIE

- 1) Th. Yvernault, G. Casteignau et M. Estrade; Comptes Rendus Acad. Sc., 269, série C, 169 (1969).
- 2) A. Kirrman, M. Vallino et J. F. Fauvarque; Bull. Soc. chim. Fr., 1408, (1963).
- 3) J. Fauvarque et J. F. Fauvarque; Comptes Rendus Acad. Sc., 263, 488 (1964).
- 4) H.C. Holtkamp, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, J. Organometal. Chem., 19 279 (1969).
- 5) J. Ducom et S. Hayes; Bull. Soc. chim. Fr., 621, (1964).
- 6) J. Ducom; Comptes Rendus Acad. Sc., 264, 722 (1967).