

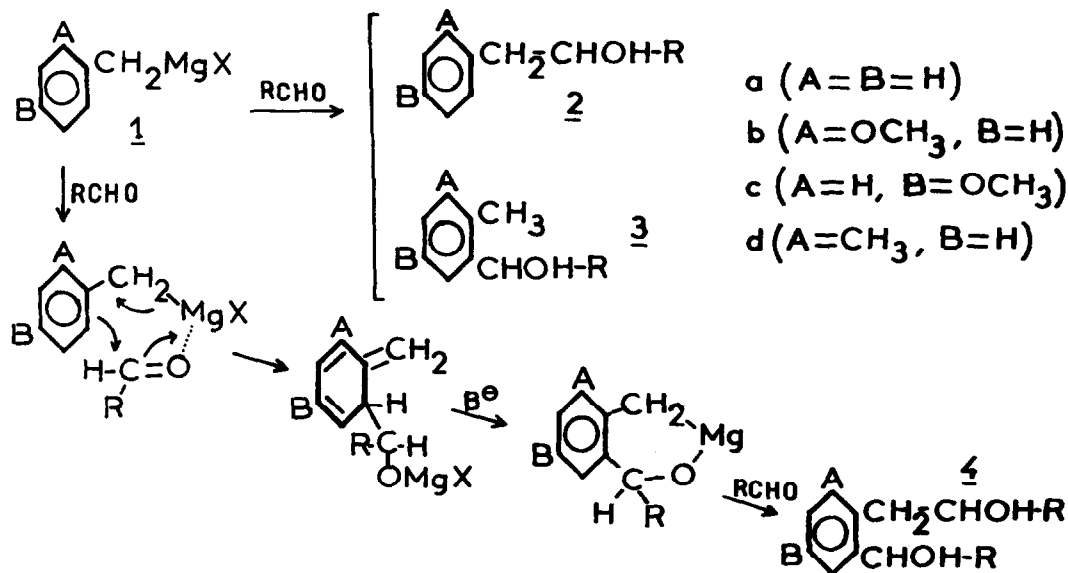
MISE EN EVIDENCE DE LA CHELATION DU METAL, DANS LE CHLORURE DE METHOXY-2 BENZYLE MAGNESIUM, PAR L'ETUDE DE LA REACTIVITE DE MAGNESIENS BENZyliQUES.

Claude Bernardon et Jacques Bourdais

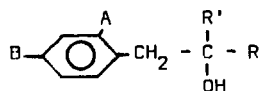
Laboratoire de Chimie Organométallique, Faculté des Sciences d'Orsay, 91.
(Received in France 19 October 1970; received in UK for publication 23 October 1970)

Si les composés formant des chélates sont très nombreux, la littérature ne mentionne par contre que peu de travaux concernant des organomagnésiens où le métal se trouverait engagé dans un chélate. La seule étude, à notre connaissance, de tels composés a été faite par HOLMBERG (1). Les réactions du magnésien du chloro-2 anisole et du chlorure de méthoxy-2 benzyle 1b sur le CO₂ l'ont conduit à postuler l'existence d'une interaction entre l'oxygène du méthoxy et le magnésium. En effet, les structures de ces composés et surtout celle de 1b se prêtent bien à la formation d'un chélate. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la réactivité, vis-à-vis de cétones et d'aldéhydes, des magnésiens 1b et 1c, comparativement à celle du magnésien benzylrique 1a.

Il est connu que ce dernier réagit normalement avec les cétones, tandis qu'avec les aldéhydes il conduit à un mélange d'alcool normal 2a, d'alcool anormal 3 et de diol 4a dans des proportions, qui par ailleurs, dépendent des conditions expérimentales. Pour expliquer la formation du diol SIEGEL (2) et BENKESER (3) ont postulé le mécanisme suivant :



La réaction des magnésiens 1b et 1c, préparés dans l'éther, avec les cétones, en addition normale (addition du dérivé carbonylé en solution dans l'éther sur un excès de 20% de magnésien) a donné uniquement l'alcool :



R R' C = O		R = R' = CH ₃	R = R' = C ₂ H ₅	R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅
Rdt% en alcool	A = OCH ₃ B = H	70	82	85
<u>5</u>	A = H B = OCH ₃	45	63	32

Avec les aldéhydes, contrairement au magnésien benzylique 1a, le magnésien méthoxy-2 benzylique 1b, en addition normale, a donné l'alcool d'addition 2b comme seul produit de réaction :

R	CH ₃	C ₂ H ₅	nC ₄ H ₉	CH-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
Rdt% en alcool <u>2b</u> *	50	35	47	50	75

La formation du diol 4 à partir de 1a étant favorisée par l'emploi d'un excès d'aldéhyde (4), nous avons étudié, dans ces conditions (addition inverse d'une mole de magnésien sur 2 moles d'aldéhyde), les réactions des magnésiens 1a, 1b et 1c avec l'acétaldéhyde. Les résultats figurent sur le tableau suivant :

	Rdt% en <u>2</u> *	Rdt% en <u>4</u> *	autres produits
<u>1a</u>	10	50	Duplication et toluène
<u>1b</u>	70	0	Duplication et méthoxy-2 anisole
<u>1c</u>	12	45	Duplication et méthoxy-4 anisole

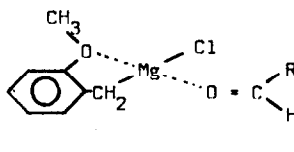
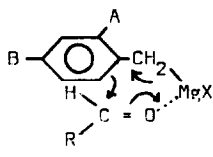
* Les structures des alcools obtenus sont déterminées par leur comparaison en RMN, infra-rouge et temps de rétention en chromatographie en phase-vapeur, avec les alcools de référence obtenus purs par synthèse.

Ces résultats montrent :

- une influence très faible de l'effet électronique du groupement méthoxy-en 4 sur la formation du diol.

- une réactivité particulière du magnésien 1b qui donne uniquement l'alcool d'addition 2b, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées.

Si l'on admet que la réaction conduisant aux diols débute par la formation d'un complexe entre l'aldéhyde et l'organomagnésien :



suivie d'un transfert électronique à 6 centres 5 comme l'avait postulé SIEGEL (2), la réactivité du magnésien 1b semble liée à une structure chélatée 6 qui défavorise, à priori, un tel mécanisme. Afin de montrer le rôle essentiel de l'oxygène du méthoxy en ortho, nous avons remplacé ce groupe par un méthyle. Nous avons observé alors que la réaction du magnésien méthyl-2 benzylque 1d avec l'acétaldéhyde, dans les conditions utilisées précédemment pour 1b, ne donne que des traces d'alcool d'addition 2d et le diol 4d avec un rendement de 85%. La présence d'un substituant en ortho dans les magnésien benzylques favoriserait donc au contraire, la réaction "anormale" en contraignant le complexe 5 à prendre une conformation plus propice à un transfert électronique à 6 centres.

Pour préciser le rôle du complexe 5 sur la formation des diols, nous avons fait réagir le magnésien benzylque 1a sur l'acétaldéhyde, en présence de diméthoxyéthane 1-2, de tétraméthyléthylènediamine (TMED) et d'héxaméthyl phosphore triamide (HMPT).

S o l v a n t s .

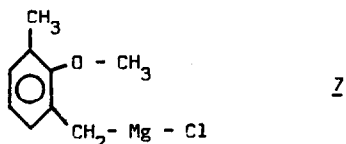
	éther ⁺	T H F ⁺	diméthoxy ⁺⁺ éthane-1,2	T M E D ⁺⁺	H M P T ⁺⁺
Rdt % en alcool <u>2a</u>	18	43	21	9	41
Rdt % en alcool <u>4a</u>	70	32	27	4	9
Rdt % <u>2a</u>	0,26	1,35	0,78	2,25	4,55
Rdt % <u>4a</u>					
Rdt % total	88	75	48	13	50

⁺ Résultats de BENKESER (3)

⁺⁺ Pour chaque mole de magnésien préparé dans l'éther, on ajoute 2 mole de solvant.

Ces résultats montrent une forte dépendance de la proportion d'alcool 2a et de diol 4a obtenus avec la basicité du solvant. Quand cette basicité augmente, de l'éther au H M P T, la formation de l'alcool 2a devient prédominante. La solvataion du magnésium s'oppose alors à la formation du complexe 5a et au transfert électronique à 6 centres.

Si tous nos résultats semblent donc confirmer l'existence de la chélation du magnésium dans le magnésien méthoxy-2 benzylique 1b, notons qu'ils apportent également une preuve du mécanisme proposé de formation des diols 4. Une preuve supplémentaire de la formation de ce chélate est donnée par l'étude de la réactivité du magnésien méthyl-3 méthoxy-2 benzylique 7, vis-à-vis de l'acétaldéhyde en excès.



Celui-ci, contrairement à 1b, conduit au diol (Rdt 30%), à côté de l'alcool normal (Rdt 30%). En effet, dans 1b la liaison entre l'oxygène et le magnésium place le groupe méthyle du OCH₃ dans un plan proche de celui du cycle benzénique. Dans 7, cette condition n'étant pas remplie, par suite de la gêne stérique entre les deux méthyles, la chélation du métal devient difficile, ce qui permet la formation du diol.

R é f é r e n c e s .

- | | | | |
|-----|---|-------------------|--------|
| (1) | G.A. HOLMBERG,
Acta. chem. Scand. | 555, <u>9</u> , | (1955) |
| (2) | S. SIEGEL, W. BOYER et R. JAY,
J. Amer. Chem. Soc. | 3237, <u>73</u> , | (1951) |
| (3) | R. BENKESER et T. JOHNSON,
J. Amer. Chem. Soc. | 2200, <u>88</u> , | (1966) |
| (4) | W. YOUNG et S. SIEGEL,
J. Amer. Chem. Soc. | 354, <u>66</u> , | (1944) |