

SUR LA REACTION DES TRIALCOYLALUMINIUMS
VIS-A-VIS DES ESTERS

David ABENHAIM et Jean-Louis NAMY
Laboratoire de Chimie Organométallique
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay (91)
France

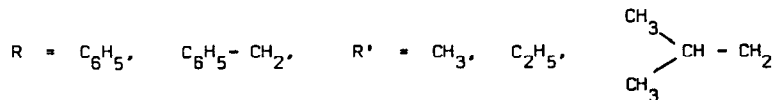
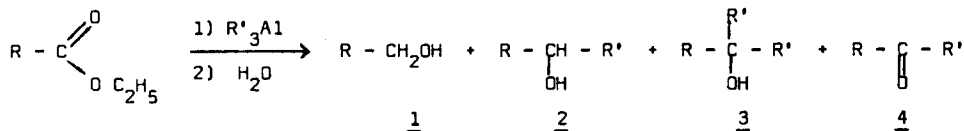
(Received in France 16 June 1972; received in UK for publication 19 June 1972)

La réaction de trialcoylaluminiums avec les esters n'a été que peu étudiée. ZIEGLER et collaborateurs (1) signalent la présence d'alcools de réduction dans la réaction du triisobutylaluminium vis-à-vis d'esters. PASYNKIEWICZ et collaborateurs (2) ont étudié la réaction du triéthylaluminium avec des benzoates d'éthyle para substitués. La réaction est très difficile, 5 à 30% de composés carbonylés sont obtenus au bout de 6 h à + 150°C.

Une étude de la réaction du triéthylaluminium avec le méthacrylate de méthyle a été également effectuée et les complexes qui se forment, analysés en R.M.N. (3).

Différents travaux concernant les trialcoylaluminiums et différents substrats (4, 5, 6, 7, 8) montrent la très grande importance du rapport des réactifs dans ces réactions. (9) Ceci nous a incités à aborder l'étude de la réaction des trialcoylaluminiums avec des esters lorsqu'on fait varier le rapport des réactifs.

Pour cela nous avons étudié la réaction du triméthyl-, triéthyl- et triisobutylaluminium avec le benzoate d'éthyle et le phényl acétate d'éthyle lorsque le rapport trialcoylaluminium / ester est égal à 1, à 2 ou à 3. Le schéma réactionnel est alors le suivant :



A - TRIMETHYLALUMINIUM -

La réaction ne conduit qu'à l'alcool tertiaire 3. Les rendements en alcool 3 obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau I

Alumine/ester	Ester R=	Produits obtenus	
		<u>3</u>	<u>4</u>
1/1	C ₆ H ₅	1%	0
2/1	"	46%	0
3/1	"	82%	0
1/1	C ₆ H ₅ -CH ₂	25%	6%
2/1	"	55%	0
3/1	"	90%	0

$[(CH_3)_3Al]$ = 0,5 M t°C = + 35, temps = 4 h, solvant = hexane

3 - TRIETHYLALUMINIUM -

Tableau II

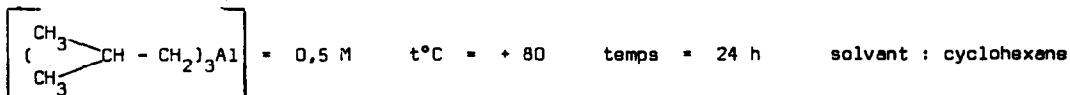
Alumine/ester	Ester R=	Produits obtenus				<u>2/3</u>
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
1/1	C ₆ H ₅	traces	1,5%	1%	0	
2/1	"	"	20%	26%	0	0,76
3/1	"	"	27%	43%	0	0,62
1/1	C ₆ H ₅ -CH ₂	traces	14%	9%	5%	1,59
2/1	"	"	29%	35%	traces	0,81
3/1	"	"	47%	41%	"	1,14

$(C_2H_5)_3Al$ = 0,5 M t°C = + 35, temps = 4 h, solvant = hexane

C - TRIISOBUTYLALUMINIUM -

Tableau III

Alumine/ester	Ester R=	Produits obtenus				$\frac{1}{2}$
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
1/1	C ₆ H ₅	13%	17%	0%	2%	0,80
2/1	"	33%	34%	0%	5%	0,99
3/1	"	33%	21%	0%	5%	1,54
1/1	C ₆ H ₅ -CH ₂	9%	27%	0%	2%	0,33
2/1	"	27%	60%	0%	5%	0,45
3/1	"	38%	37%	0%	5%	1,04



Les produits formés ont été séparés en CPG et dosés par la méthode de l'étalon interne. L'étude des tableaux I, II et III appelle plusieurs remarques :

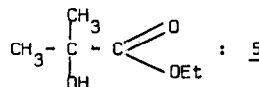
- 1 - Le phénylacétate d'éthyle se révèle beaucoup plus réactif vis-à-vis des trialkylaluminiums que le benzoate d'éthyle, même lorsque le rapport des réactifs égale 1.
- 2 - Dans la réaction du triméthyl et du triéthylaluminium vis-à-vis du benzoate d'éthyle, si la réaction ne conduit qu'à des traces de produit d'addition dans le rapport 1, il n'en est pas de même lorsque le rapport des réactifs égale 2 ou 3. La réaction conduit alors avec de très bons rendements à l'alcool tertiaire 3 dans le cas du triméthylaluminium, et aux alcools 2 et 3 dans le cas du triéthylaluminium, ceci dans des conditions modérées (4 h à + 35°C). Remarquons que lorsque la réaction est incomplète, le produit restant est l'ester.
- 3 - Dans ces réactions, l'alcoolate formé fixe une molécule d'alumine, comme ceci a été précédemment montré dans la réaction vis-à-vis des cétones (9). Ceci peut expliquer que dans un rapport 2 des réactifs, la réaction conduit à environ 50% d'alcool 3, alors que dans un rapport 3, la réaction est à peu près quantitative (Tableau I).
- 4 - Dans le tableau II, l'alcool 2 peut résulter soit de l'attaque de l'alumine sur un aldéhyde, soit de la réduction d'une cétone intermédiaire. Le deuxième cas est plus probable. En effet, lorsque la cétone intermédiaire est énolisable, celle-ci est isolée comme produit de la réaction (ex: benzyléthylcétone). Le fait que le rapport des alcools 2/3

diminue lorsqu'on augmente le rapport des réactifs dans le cas du benzoate d'éthyle (augmentation de l'addition) est à rapprocher de la réaction du triéthylaluminium vis-à-vis des cétones, où l'on observe la même évolution (4).

- 5 - Le triisobutylaluminium ne conduit qu'à des traces de produits d'addition, lorsque la réaction est effectuée à + 35°C au bout de 4 h. Ceci nous a amenés à changer les conditions opératoires (24 h à + 80°C). Remarquons que, dans ces conditions, on isole toujours de la cétone 4 (benzylisobutylcétone), qui est très énolisable. Si l'on considère le rapport réduction/addition, c'est à dire le rapport 1/2, on constate que ce rapport augmente avec le rapport des réactifs; la réduction est alors favorisée. Enfin, la réaction est plus simple et ne conduit qu'à l'alcool secondaire 2. Elle ne se poursuit pas jusqu'à l'alcool tertiaire 3 et ne conduit pas à des réactions secondaires comme c'est le cas pour l'organo-magnésien correspondant (10). Ainsi la réactivité des trialkylaluminiums est beaucoup plus grande vis-à-vis des cétones que des esters: lorsque le triméthylaluminium est amené à réagir vis-à-vis du pyruvate d'éthyle, la réaction conduit à l'alcool ester 5 avec de très bons rendements.

Tableau IV

Alumine Pyruvate d'éthyle	<u>5</u>
2/1	72
4/1	84



mêmes conditions que Tableau I

Une telle sélectivité est cependant observée avec l'organocadmien "in situ" (11).

La réactivité des trialkylaluminiums vis-à-vis des esters est donc loin d'être négligeable.

Dans ce type de réactions, l'étape lente est la formation du composé carbonylé intermédiaires.

Bibliographie

- | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------|---------------|--------|
| 1) K. Ziegler, K. Schneider et J. Schneider, | <u>Ann. Chem.</u> , | <u>9</u> , | 623, | (1959) |
| 2) S. Pasynkiewicz, L. Kozerski et B. Grassowski, | <u>J. Organometal. Chem.</u> , | <u>8</u> , | 233, | (1967) |
| 3) P.E.M. Allen, B.O. Bateup et B.A. Casey, | <u>J. Organometal. Chem.</u> , | <u>29</u> , | 185, | (1971) |
| 4) S. Pasynkiewicz et E. Sliwa, | <u>J. Organometal. Chem.</u> , | <u>3</u> , | 121, | (1965) |
| 5) S. Pasynkiewicz et S. Maciaszek, | <u>J. Organometal. Chem.</u> , | <u>15</u> , | 301, | (1968) |
| 6) J.L. Namy, D. Abenhaïm et G. Boireau, | <u>Bull. Soc. Chim. Fr.</u> , | | 2943, | (1971) |
| 7) J.L. Namy, G. Boireau et D. Abenhaïm, | <u>Bull. Soc. Chim. Fr.</u> , | | 3191, | (1971) |
| 8) D. Abenhaïm et J.L. Namy, | <u>Tetrahedron Letters</u> , | | (sous presse) | |
| 9) J. Laemle et E.C. Ashby, | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> , | <u>90</u> , | 5179 | (1968) |
| 10) A.D. Petrov, | <u>Dokl. Akad. Nauk SSSR</u> , | <u>63</u> , | 41, | (1948) |
| 11) F. Tatibouët et P. Fréon, | <u>C.R. Acad. Sc., C</u> , | <u>249</u> , | 1361, | (1959) |