

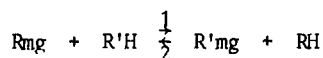
ETUDE ACIDE-BASE DES REACTIONS DE DEPLACEMENT DES MAGNESIENS.

A. CAILLET, D. BAUER.  
Laboratoire de Chimie Analytique générale - ESPCI 10 rue Vauquelin  
75231 PARIS CEDEX 05 - France.

(Received in France 27 September 1973; received in UK for publication 8 October 1973)

I - INTRODUCTION.

Nous nous intéressons à l'aspect thermodynamique de la réaction d'un composé à hydrogène mobile (hydrocarbure, alcool...) sur un magnésien, réaction symbolisée par l'écriture :



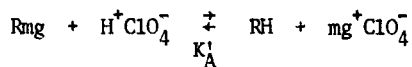
Selon les réactivités relatives de Rmg et R'mg cette réaction peut être quantitative vers la droite (sens 1), vers la gauche (sens 2) ou encore conduire à un équilibre.

II - CLASSIFICATION DES MAGNESIENS PAR LEURS PROPRIETES BASIQUES.

Nous proposons une classification de la réactivité des magnésiens qui doit permettre de prévoir le sens de déplacement de la réaction et son caractère quantitatif.

Dans certains cas les organométalliques (1, 2) et en particulier les magnésiens peuvent être considérés comme des bases (3, 4). Cette basicité résulte de celle du carbanion correspondant  $R^-$  en partie masquée du fait de sa complexation par le cation métallique. L'acide conjugué est RH. De ce fait la réaction que nous étudions est assimilée à une réaction acide-base : action d'un acide R'H sur la base Rmg afin d'obtenir le nouvel acide RH et R'mg.

On convient de caractériser la basicité des magnésiens par la constante d'acidité  $K'_A$  relative au couple RH/Rmg. En milieu peu dissociant  $K'_A$  est la constante, expérimentale ou calculée, de la réaction de la base de ce couple sur l'acide perchlorique considéré comme acide fort, et de ce fait principalement sous forme de paires d'ions aux concentrations utilisées



Les expériences ont été conduites dans le diméthoxy-1,2 éthane. La méthode utilisée est la pH-métrie à l'aide de l'électrode à hydrogène (4). Les résultats proposés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

RH	Oxine	CMAB oxine	t.butanol	Indène	Phénylacétylène
$pK'_A = -\log K'_A$	$7 \pm 1$	$8 \pm 1$	$13 \pm 1$	$19 \pm 1$	$23 \pm 1$

RH	Aniline	Benzène *	Triphénylméthane	Diphénylméthane
$pK'_A$	$23 \pm 1$	$24 \pm 1$	$28 \pm 1$	$34 \pm 1$

\* Compte tenu des erreurs expérimentales la valeur indiquée dans le cas du benzène est tout à fait comparable à la valeur de  $pH_{1/2} = 23$  proposée par Cl CHEVROT et coll. (3) dans un solvant très voisin, le tétrahydrofuranne.

### III - DISCUSSION.

Trois utilisations de cette classification sont proposées.

I/ - Synthèse d'un magnésien par réaction de déplacement à partir d'un autre magnésien:

Selon les règles des réactions acide-base, on voit qu'il est possible d'obtenir par simple réaction de déplacement les magnésiens dont les constantes  $pK'_A$  sont plus petites que celle du magnésien de départ. Ainsi à partir du phénylmagnésium nous pouvons préparer les dérivés du t.butanol, de l'hydroxy-8 quinoléine (oxine) de la carbométhoxyanilino-7,α benzyloxine (CMAB oxine), de l'indène...; par contre la réaction n'est pas quantitative avec le phénylacétylène et conduit à un équilibre. Elle est impossible avec le triphénylméthane et le diphénylméthane.

Désirant préparer un magnésien  $R'mg$  à partir de l'hydrocarbure  $R'H$ , cette classification permet donc de choisir le réactif  $Rmg$  approprié. Il faut cependant souligner

que les valeurs numériques ainsi déterminées correspondent à des cas où les équilibres sont supposés réalisés.

II/ - Dosage d'un magnésien.

Dans le cas où la réaction de déplacement est possible, la courbe obtenue à l'aide de l'électrode à hydrogène lors d'ajouts du composé R'H au magnésien R<sub>mg</sub> peut également être considérée comme une courbe de titrage. Pour cela il suffit que le réactif R'H soit de titre connu. La précision théorique de la mesure est indiquée par l'écart des constantes  $pK_A$  (ainsi par exemple si  $\Delta pK_A = 4$  le titrage est théoriquement possible à 1% près).

III/ - Identification d'un magnésien connaissant le pH de la solution.

La connaissance préalable des niveaux d'acidité des différents magnésiens permet d'utiliser l'électrode indicatrice de pH comme un moyen supplémentaire d'information sur la nature des espèces en solution.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) - K.P. BUTIN, A.N. KASHIN, I.P. BELEISKAYA, D.A. REUTOV,  
J. organometal. chem. 16, 27, (1969).
- (2) - R.E. DESSY, W. KITCHING, Th. PSARRAS, R. SALINER, A. CHEN, T. CHIVERS,  
J. Amer. Chem. Soc. 88, 460, (1966).
- (3) - C. CHEVROT, J.C. FOLEST, M. TROUPEL, J. PERICHON,  
C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 613, (1971).
- (4) - A. CAILLET, D. BAUER, Tetrahedron letters, communication précédente.