

Preliminary communication

Formation de cétones cycliques à partir du dianion du fer tétracarbonyle

J.Y. MÉROUR, J.L. ROUSTAN, C. CHARRIER, J. COLLIN

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 – Paris (France)

et J. BENAÏM

Centre Universitaire de Toulon, U.E.R. Sciences et Techniques, 83130 – La Garde (France)

(Reçu le 5 février 1973)

SUMMARY

Sodium tetracarbonyl ferrate(–II) converts γ -ethylenic bromides and tosylates into cyclohexanones and β -allenic bromides into cyclopentenones in moderate yields.

La formation de cyclanones à partir de dérivés carbonylés du cobalt et de chlorures d'acides γ -éthyléniques¹ ou de diènes-1,4² se fait par l'intermédiaire de complexes σ - π acyles du type $[M] - \overset{\overset{O}{||}}{C} - (CH_2)_n - \overset{\overset{1}{|}}{CH} - CH_2$ qui se cyclisent ensuite

facilement; dans le cas de composés β -alléniques du fer^{3,4}, un composé σ - π acyle a été caractérisé avant sa cyclisation en cyclopenténone π -complexée.

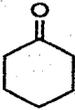
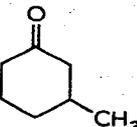
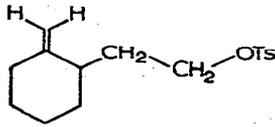
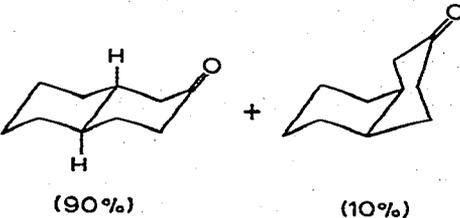
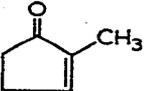
Récemment, Cooke⁵, Collmann^{6,7} et Watanabe⁸ ont montré l'intérêt du dianion du fer tétracarbonyle pour la formation d'aldéhydes et de cétones dissymétriques à partir de dérivés halogénés.

La réduction du fer pentacarbonyle par un amalgame de sodium à 1% dans le THF⁵ conduit au dianion du fer tétracarbonyle(–II) qui réagit sur des dérivés bromés γ -éthyléniques ou β -alléniques pour donner des cétones cycliques diversement substituées après traitement à l'acide acétique. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I.

Ces divers résultats s'interprètent bien à partir de mécanismes proposés pour les réactions conduisant à des aldéhydes ou à des cétones acycliques dissymétriques^{5–7}.

Le tétracarbonyl ferrate de sodium réagit sur un bromé γ -éthylénique par une réaction de substitution nucléophile et conduit au composé σ -alkyle I. Celui-ci est en équilibre avec le composé σ -acyle II coordinativement insaturé (ou solvate par le THF)⁶. La complexation de la double liaison déplace l'équilibre vers la forme III. Une *cis*-migration du

TABLEAU I

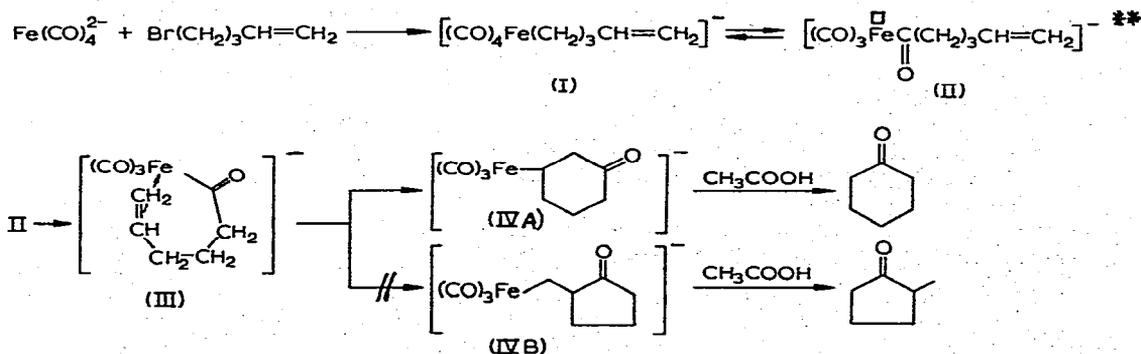
	Durée de réaction (h)	Cétones formées ^a	Rdt. ^b (%)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3		40
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	24		30
	24	 (90%) + (10%)	65 ^c (50)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	2		30

^a Toutes les cétones formées sont identifiées par leurs propriétés spectroscopiques (IR, RMN, masse) et par comparaison avec des échantillons authentiques.

^b Les rendements sont déterminés par chromatographie en phase vapeur en étalonnant avec un échantillon authentique.

^c Rendement en produit distillé.

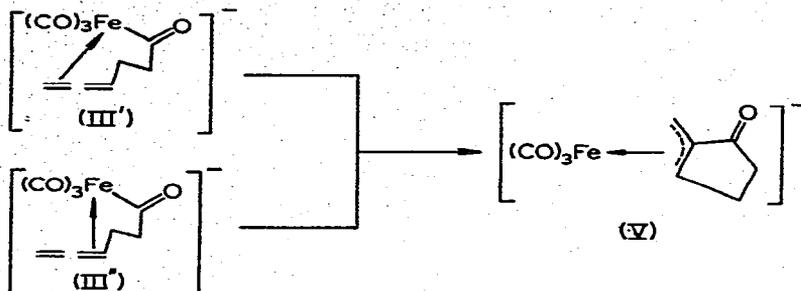
groupe acyle sur la double liaison complexée peut conduire à IVA ou IVB*. Un traitement à l'acide acétique libère les cyclanones.



*La réaction est suivie par infra-rouge en observant le développement de la bande relative à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1700 cm^{-1}), ce qui indique que la cyclisation s'effectue avant la protonation.

** Le \square indique que l'atome Fe est coordinativement insaturé.

Avec les dérivés γ -éthyléniques, seule la formation de cycles en C_6 a été observée (intermédiaire IVA). Avec un dérivé bromé β -allénique, il se forme une cyclopenténone; l'intermédiaire du type σ - π III' ou III'' se cyclise en composé π -allylique V^{3,4}.



L'obtention de cyclanones est toujours accompagnée de la formation de carbures saturés ou non ($\approx 20\%$).

Dans les conditions opératoires utilisées, la formation de cétones cycliques n'a pas été observée avec les dérivés bromés éthyléniques suivants:

$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3$ -*trans*- $\text{CH}=\text{CHCH}_3$, et $\text{BrCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

CH_3

Ces résultats sont en accord avec ceux de Heck¹.

En conclusion, les cyclohexanones sont obtenues avec des halogénures γ -vinyliques, tandis que les cyclopenténones nécessitent un dérivé β -allénique.

Les travaux se poursuivent pour améliorer les rendements des différentes cyclanones formées et étendre la cyclisation à d'autres systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3116.
- 2 J.A. Bertrand, C.L. Aldridge, S. Husebye et H.B. Jonassen, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 790.
- 3 J.L. Roustan, J. Benaim, J.Y. Mérour et C. Charrier, *Tetrahedron Letters*, (1972) 1953.
- 4 J.L. Roustan, *Thèse, Paris*, 1972.
- 5 M.P. Cooke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6080.
- 6 J.P. Collman, S.R. Winter et D.R. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1788.
- 7 W.O. Siegl et J.P. Collmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2516.
- 8 Y. Watanabe, T.A. Mitsudo, M. Tanaka, K. Yamamoto, T. Okajima et Y. Takegami, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 44 (1971) 2569.
- 9 S. Brewis et P.R. Hughes, *Chem. Commun.*, (1965) 489.
- 10 S. Brewis et P.R. Hughes, *Chem. Commun.*, (1966) 6.