

Preliminary communication

INSERTION D'ALLENE DANS UNE LIAISON FER—ACYLE. FORMATION DE CETONES α,β -INSATUREES A PARTIR DU TETRACARBONYL FERRATE DE SODIUM

A. GUINOT, P. CADIOT et J.L. ROUSTAN*

Laboratoire de recherches de chimie organique de l'E.N.S.C.P., E.R.A. 390, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Cedex Paris 05 (France)

(Reçu le 4 janvier 1977)

Summary

Disodium tetracarbonylferrate(-II) reacts with alkyl bromides and allene to yield α,β -unsaturated ketones. It is suggested that the reaction proceeds through insertion of "allene" into an iron—acyl bond to yield an anionic intermediate which gives a π -heterobutadiene complex after protonation. Oxydation with trimethylamine oxide ultimately yields the ketone.

Le tetracarbonyl ferrate de sodium $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}, 2\text{Na}^+$ (réactif de Collman) est un réactif stoechiométrique qui permet l'accès à diverses fonctions carbonylées [1, 2].

Il a été montré au laboratoire [3] que certains halogénures oléfiniques ou β -alléniques pouvaient être cyclisés en cétones cycliques saturées ou insaturées. Cette réaction a été étendue à la cyclisation d'halogénures β -oléfiniques [1, 4]. L'utilisation d'une forme plus soluble du réactif a permis en outre, dans certains cas, une augmentation substantielle des rendements**.

Ces réactions de cyclisation (réaction 1 par exemple, conduisant à la formation de méthyl-2 cyclopentène-2 one)*** correspondent au cas intramoléculaire de l'insertion d'une insaturation dans une liaison fer—acyle d'un complexe σ -acyle tel que III engendré par la réaction du réactif I avec un halogénure organique II.

*Présente adresse: University of Ottawa, Department of Chemistry, Ottawa K1N 6N5, Ontario (Canada).

** L'utilisation de $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}, 2\text{Na}^+$, 1,5 dioxane (commercialisé par Ventron) permet d'obtenir la cyclohexanone avec un rendement de 60% [4].

*** Dans cette dernière réaction l'emploi du réactif précédent ne modifie que très peu le rendement en méthyl cyclopenténone.

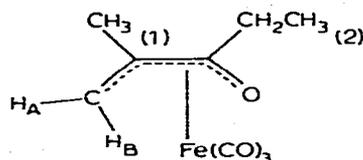
TABLEAU 1

DONNEES SPECTRALES ET RENDEMENTS DES COMPOSES IX RC(=O)C(CH₃)=CH₂^a

R	Rdt. ^b (%)	IR ^c		UV ^d
		$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm ⁻¹)	λ_{max}
C ₂ H ₅ Br	30	1680	1630	220 ^e
n-C ₃ H ₇ I	30	1680	1630	222 ^e
n-C ₄ H ₉ Br	62	1680	1630	227 ^e
n-C ₅ H ₁₁ Br	55	1680	1630	224 ^e
n-C ₆ H ₁₃ Br	50	1680	1630	232 ^f

^aLes produits sont caractérisés par leurs spectres IR, UV, RMN et masse. ^bRendement en produit isolé.^cLiquide pur. ^dLes cétones ont un ϵ de l'ordre de 6000. ^eSolvant éthanol. ^fSolvant cyclohexane.

TABLEAU 2

SPECTRE RMN DU COMPOSE VIII^a

$\delta(\text{CH}_3(1))^b$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3(2))$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{H}_A)^b$ (ppm)	$\delta(\text{H}_B)^b$ (ppm)	$J(\text{CH}_3(2)-\text{CH}_2)$ (Hz)
2.28	1.18	2.84	2.08	1.30	7.5

^aVARIAN A-60. Solvant CCl₄, TMS référence interne (δ : ppm, J : Hz). ^bSingulet large.

La préparation de la cétone est réalisée selon le mode opératoire général suivant, effectué sous atmosphère inerte (Argon). Dans 100 cm³ de THF (distillé sur benzophénone-sodium) contenant 10⁻² mole de Fe(CO)₄²⁻, 2Na⁺ sont dissous 4 x 10⁻² mole d'allène gazeux à 0°C. A cette température 10⁻² mole d'halogénure organique en solution dans 20 cm³ de THF sont additionné goutte à goutte. A la fin de l'introduction le mélange réactionnel est agité 1 h à température ambiante puis traité par la quantité stoechiométrique d'acide acétique en solution dans 10 cm³ de THF. Après filtration et évaporation du solvant le résidu est repris par 100 cm³ de benzène anhydre et chauffé à reflux avec 6 g (8 x 10⁻² mole) de (CH₃)₃NO durant 15 heures. Après filtration et distillation du solvant, la cétone est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant: pentane, 60%/CH₂Cl₂, 40%).

Les diverses étapes de la réaction sont suivies par spectroscopie infra-rouge.

L'extension de cette réaction à des composés alléniques substitués et acétyléniques* est actuellement en cours ainsi que l'étude des mécanismes relatifs aux diverses étapes réactionnelles.

* La réaction effectuée dans des conditions analogues avec le propyne et C₂H₁₁Br a donné naissance à la cétone α,β -insaturée C₃H₁₁C(=O)C(CH₃)=CH₂. Cependant la réaction se fait beaucoup plus lentement qu'avec l'allène.

Bibliographie

- 1 J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 342.
- 2 Y. Watanabe, M. Yamashita, T.A. Mitsudo, M. Igami et Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 2490.
- 3 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Collin et J. Benaim, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C24.
- 4 R.G. Komoto, Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1974.
- 5 J. Collin, résultat non-publié.
- 6 M.P. Cooke et R.M. Pariman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6863.
- 7 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329.
- 8 A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2031.
- 9 Y. Shvo et E. Hazum, *Chem. Commun.*, (1974) 336.

Erratum

J. Organometal. Chem., Vol. 120, No. 1 (October 26th, 1976)

Page 94, the last line should read:

$$K = (k_1 k_2 / k_{-1} k_{-2}) = k_1 / k_{-2}$$

(11)