

Preliminary communication

STRUCTURE O- OU C-METALLEE DES DERIVES DE LA DIMETHYL-2,2  
 PENTANONE-3

R. MEYER, L. GORRICHON et P. MARONI

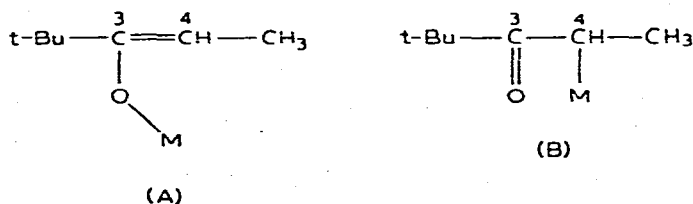
*E.R. du C.N.R.S. no. 13, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 18 janvier 1977)

Summary

Organometallic compounds obtained from 2,2-dimethyl-3-pentanone are studied by IR and  $^{13}\text{C}$  NMR techniques. O- and C-metallated compounds may be differentiated by the latter technique. The solvent and metal effects on  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are discussed.

La RMN  $^{13}\text{C}$ , en minimisant les difficultés liées à la présence des solvants permet l'examen de composés organométalliques fonctionnalisés et constitue une méthode d'approche cohérente pour l'élucidation de leurs structures. Nous l'avons appliquée au cas de dérivés O- et C-métallés de la diméthyl-2,2 pentanone-3 pour différents solvants et nous avons comparé les résultats à ceux obtenus en IR et RMN  $^1\text{H}$  [1]:



Nous distinguerons deux cas: (1) Les espèces "simples" (organyl métaux) de structure énolate (A) ou carbéniate (B) (I, M = Li; II, M = K; III, M = MgBr; IV, M = ZnBr; V, M = SiMe<sub>3</sub>; VI, M = HgBr). (2) Les espèces "doubles" (diorganyl métaux) où trois types de structure peuvent exister: AMA, BMB et AMB (VII, M = Mg; VIII, M = Hg).

A notre connaissance, seul le cas des énolates de cétones, dérivés de métaux alcalins (K, Na, Li) a été étudié par RMN  $^{13}\text{C}$  [2]. Nous avons, pour notre part, tenté de préciser le caractère  $sp^2$  (A) ou  $sp^3$  (B) du carbone-4 en fonction des

$\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ). Nous avons également essayé d'obtenir des informations sur la charge portée par les carbones 3 et 4 et sur la nature de la liaison O—M ou C—M en fonction du solvant et du métal.

### Résultats

Les divers composés ont été préparés selon le Schéma réactionnel 1 et les solvants choisis en fonction de la solubilité des dérivés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

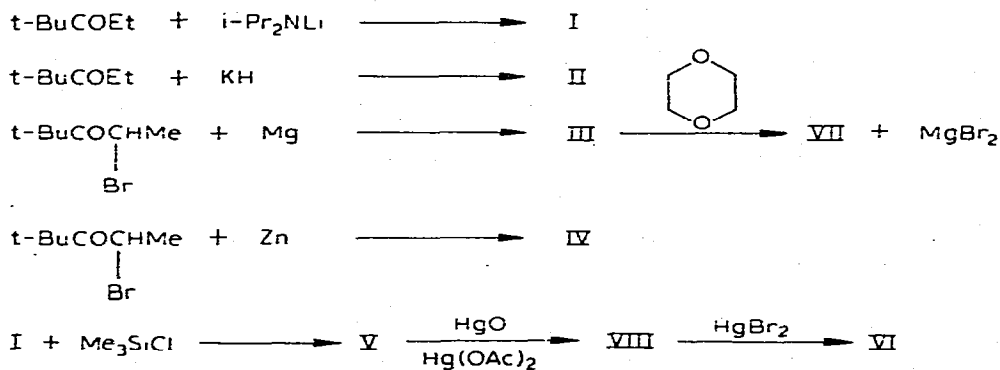


TABLEAU I

DONNEES DE LA RMN  $^{13}\text{C}$  ET DE L'IR RELATIVES AUX DERIVES DE LA DIMETHYL-2,2 PENTANONE-3<sup>a</sup>

Composé	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\Delta\delta$	$J(\text{C}(4)\text{—H})$	$\nu(\text{C=O})$ ou $\nu(\text{C=C})$
$t\text{-BuCOCH}_2\text{CH}_3$	214	30	184	120	1710
$t\text{-BuCOCHCH}_3$	208	40	168		1710
$t\text{-BuCOCHCH}_3$   Br	213	51	162	140	1665, 1645
$t\text{-BuCOCHCH}_3$   HgBr					
(VI)					
$t\text{-BuC=CHCH}_3$   OM					
M	solvants				
Li (I)	$\text{C}_6\text{H}_6$	169	84	85	
	THF	170	80	90 ~140	1610
	HMPPT	171	78	93	
K (II)	HMPPT	174	73	101	1580
ZnBr (IV)	DMM	164	—	—	1660 <sup>b</sup>
MgBr (III)	$\text{Et}_2\text{O}$	162	95	67 152	1650 <sup>b</sup>
	DMM	163	95	68	1655 <sup>b</sup>
	THF	166	93	73	1650 <sup>b</sup>
	HMPPT	168	80	88 135	1620 <sup>b</sup>
$\text{SiMe}_3$ (V)	pur	158	96	62 150	1650
Mg (VII)	$\text{Et}_2\text{O}^c$	162	95	67 158	(1675), 1650, 1625
		166	83	83 138	
Hg (VIII)	$\text{C}_6\text{H}_6$	216	55	161 141	1660, 1640

<sup>a</sup>  $\delta$  en ppm/TMS (réf. externe TMS +  $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $J$  en Hz,  $\nu \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> La présence de bandes de faible intensité vers 1710 et 1675  $\text{cm}^{-1}$  doit être attribuée à la diméthyl-2,2 pentanone libre ou solvatée. <sup>c</sup> Les valeurs obtenues dans  $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$  sont identiques.

## Discussion

Le  $\delta(^{13}\text{C})$  d'un carbone dépend simultanément de son degré d'hybridation et de la charge qu'il porte [3]. Dans le cas des composés considérés ce sont les  $\delta(\text{C}(3))$  et  $\delta(\text{C}(4))$  qui seront les plus touchés par un changement de structure et en particulier le  $\delta(\text{C}(4))$  puisque le carbone-4 peut passer d'une hybridation de type  $sp^3$  (carbéniate) à  $sp^2$  (énolate).

*Espèces simples.* Si l'on considère en RMN la différence  $\Delta\delta = \delta(\text{C}(3)) - \delta(\text{C}(4))$  pour un composé tel que VI dont la structure C-métallée a été par ailleurs confirmée en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{199}\text{Hg}^*$  et pour les énolates III ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) et V [1], la valeur de  $\Delta\delta$  passe de 162 ppm pour VI à 67 et 62 ppm pour III et V respectivement.

Les écarts  $\Delta\delta$  observés pour l'ensemble des composés I à V n'excèdent guère 100 ppm; une structure de type O-métallée peut raisonnablement être envisagée pour tous ces composés. Les variations de  $\Delta\delta$  traduisent alors l'influence du métal lié à l'oxygène et le caractère plus ou moins covalent de la liaison O-M. Pour  $\text{M} = \text{K}$  (HMPT) la charge résiduelle négative du C(4) provoque un déplacement du signal à champ plus fort ( $\delta(\text{C}(4))$  73 ppm) que pour MgBr dans le même solvant ( $\delta(\text{C}(4))$  80 ppm); inversement un déblindage est observé pour le carbone-3 et il est plus accentué pour K que pour Mg.

L'effet du solvant lié au métal entraîne un phénomène analogue. Par exemple dans le cas du magnésium (III,  $\text{M} = \text{MgBr}$ ) on observe lorsqu'on passe de l'éther diéthylique au HMPT un faible déblindage de C(3) et un blindage sensible de C(4); ceci nous paraît traduire la polarisation de la liaison O-M qui croît avec la basicité du solvant lié au métal, entraînant une charge résiduelle négative en C(4) plus importante dans le HMPT que dans l'éther.

Ce résultat se trouve également confirmé dans le cas de dérivés O-métallés par l'examen des constantes de couplage  $J(\text{C}(4)\text{—H})$  dont la valeur passe pour III de 152 Hz ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) à 135 Hz (HMPT) en accord avec une augmentation de la charge en C(4) [3]. Cependant les valeurs de  $J(\text{C}(4)\text{—H})$  ne permettent pas à elles seules de distinguer entre espèces O- ou C-métallées et elles ne peuvent être interprétées qu'en tenant compte des  $\delta(\text{C}(4))$  correspondants.

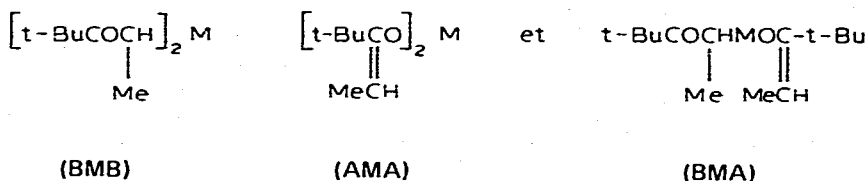
Il faut noter par ailleurs la valeur inattendue de  $\delta(\text{C}(4))$  observée pour le dérivé mercurique VI ( $\text{M} = \text{HgBr}$   $\delta(\text{C}(4))$  51 ppm), compte tenu de celles de la bromo-cétone et de la diméthyl-2,2 pentanone-3 (40 et 30 ppm). Ce résultat pourrait être lié au caractère très covalent de la liaison C-Hg ou à un caractère partiel  $sp^2$  du carbone-4. Cette deuxième hypothèse nous paraît plus en accord avec les données relatives au composé mercurique double VIII.

Si l'on examine en infra-rouge les différents composés O- ou C-métallés les fréquences relevées peuvent être très proches; par exemple on observe pour l'énolate III ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) une vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$  alors que le dérivé C-métallé VI présente pour  $\nu(\text{C}=\text{O})$  des valeurs à  $1645$  et  $1665\text{ cm}^{-1}$ , voisines de celles obtenues par House et coll. [4] pour les dérivés mercuriques du même type ( $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1630$  et  $1670\text{ cm}^{-1}$ ). On ne peut donc choisir entre les deux types de structure grâce à cette seule technique et les attributions effectuées dans la littérature sur ce critère nous semblent hasardeuses [5]. Toutefois un paral-

\* Les résultats relatifs aux composés mercuriques seront publiés ultérieurement d'une manière détaillée. Nous donnons les constantes (VIII:  $^2J(\text{H}\text{—Hg})$  185 Hz;  $^3J(\text{H}\text{—Hg})$  128 Hz; VI:  $^2J(\text{H}\text{—Hg})$  325 Hz,  $^3J(\text{H}\text{—Hg})$  250 Hz), dont l'existence prouve la structure C-métallée des composés VI et VIII.

lélisme paraît exister entre les valeurs  $\Delta\delta$  obtenues en  $^{13}\text{C}$  et les fréquences IR des énolates; en particulier aux composés les plus dissociés I, II, III (HMPT) correspondent les fréquences  $\nu(\text{C}=\text{C})$  les plus faibles (1610, 1580, 1620  $\text{cm}^{-1}$  respectivement), en accord avec une diminution du caractère  $\pi$  de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

*Espèces doubles.* Elles peuvent exister sous les trois formes suivantes:



Le composé mercurique VIII a été étudié en RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{199}\text{Hg}$  et  $^{13}\text{C}$ . Il est constitué par un mélange de deux diastéréoisomères BMB (50/50) qui ne sont nettement différenciés qu'en RMN  $^{199}\text{Hg}$ . La RMN  $^{13}\text{C}$  conduit à des valeurs de  $\delta(\text{C}(3))$  et  $\delta(\text{C}(4))$  identiques pour les deux isomères avec, comme dans le cas du dérivé C-métallé VI (HgBr), une différence  $\Delta\delta$  très importante (161 ppm).

Le cas du magnésium est le plus complexe puisque trois quadruplets (CH—Me) ont été observés en RMN  $^1\text{H}$  [1]. Deux à 4.5 et 3.9 ppm appartiennent à des fragments énolates. Le troisième à 2.6 ppm occupe une position voisine de celle trouvée pour le CH(Me) dans les dérivés VI et VIII C-métallés, mais il pourrait aussi être attribué à la présence de diméthyl-2,2 pentanone-3. Malheureusement cette espèce présente une trop faible intensité du carbone C(3) ou existe en trop faible concentration pour être caractérisée en RMN  $^{13}\text{C}$ .

En revanche, pour les deux fragments énolates, la RMN  $^{13}\text{C}$  montre que l'un, assez covalent, a des caractéristiques analogues à celles de III (MgBr/Et<sub>2</sub>O  $\delta(\text{H}) \simeq 4.5$  ppm) alors que le second serait plus dissocié (cf. III, HMPT  $\delta(\text{H}) \simeq 3.9$  ppm), en raison de phénomènes de solvation ou d'association inter- ou intramoléculaires. Les spectres IR présentent également pour VII les différentes valeurs correspondant aux composés III dans l'éther et le HMPT. Une structure dimérique  $\text{RO-Mg-OR}$  (R = MeCH=C(t-Bu)), analogue à celle observée par



Pinkus et coll. [6] dans le cas des mésitylméthylcétone, pourrait être attribuée au dérivé VII et rendre compte de l'ensemble des données spectrales IR, RMN  $^1\text{H}$ , et  $^{13}\text{C}$ .

En conclusion la RMN  $^{13}\text{C}$  apporte des précisions intéressantes sur la structure O- ou C-métallée de ces composés. Nous l'appliquons actuellement au cas des dérivés d'esters et les premiers résultats montrent des différences sensibles par rapport à celui des cétones.

## Bibliographie

- 1 Y. Maroni-Barnaud, J. Bertrand, F. Ghosland, L. Gorrichon-Guigon, Y. Koudsi, P. Maroni et R. Meyer, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 280 (1975) 221.
- 2 H.O. House, A.V. Prabhu et W.V. Phillips, J. Org. Chem., 41 (1976) 1209.
- 3 J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972, p. 209-211.
- 4 H.O. House, R.A. Auerbach, N. Gall et N.P. Peet, J. Org. Chem., 38 (1973) 514.
- 5 A.G. Pinkus et A.-B. Wu, J. Org. Chem., 40 (1975) 2816.
- 6 A.G. Pinkus, J.G. Lindberg et A.-B. Wu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22 (1969) 1350.