

Preliminary communication

REACTIONS DE CHLORHYDRINES ACÉTYLÉNIQUES AVEC DES ANIONS COMPLEXES DU MOLYBDÈNE ET DU MANGANESE: FORMATION D' α -MÉTHYLENE LACTONES η^3 -LIÈES

J. BENAÏM et F. GIULIERI

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

(Reçu le 3 novembre 1978)

Summary

η^3 -Bonded α -methylene γ - or δ -lactone complexes are formed by intramolecular reactions of hydroxy- σ -alkynyl-manganese and -molybdenum compounds.

A cationic allenol complex gives a similar neutral lactone product and must be considered as a probable intermediate in the reaction.

La formation de γ -lactones a été souvent observée dans des réactions de carbonylation de dérivées acétyléniques ou éthyléniques catalysées par des complexes du cobalt, du nickel et du palladium [1—4].

L'activité biologique cytotoxique et antitumorale attribuée au système α -méthylène γ -lactone [5] a suscité le développement de nombreuses méthodes de synthèse de cette structure et en particulier par réaction de carbonylation d'alcools acétyléniques catalysées par des complexes du palladium [6—7]. Des dérivés du méthylène-cyclopropane peuvent conduire à des complexes η^2 - ou η^4 -lactone du fer [8]. Par réaction d'insertion d'acétylènes, des complexes η^3 -lactone du molybdène et du tungstène ont été récemment obtenus [9].

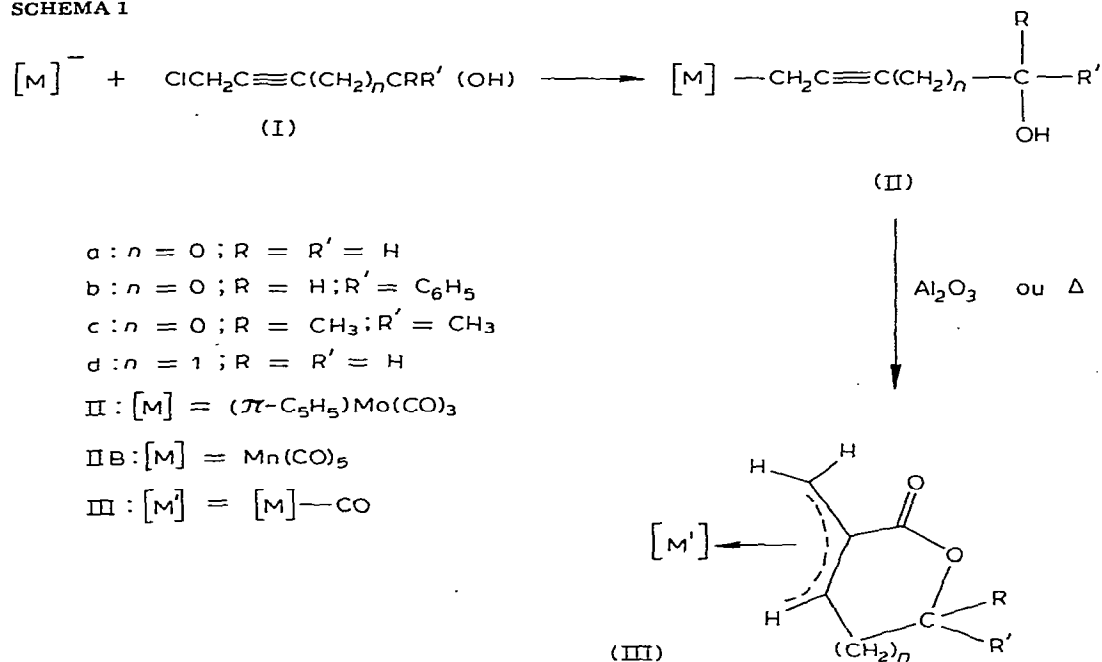
Nous décrivons une nouvelle voie d'accès à des structures γ - ou δ -lactone à partir de chlorhydrines acétyléniques. Ces réactions peuvent être considérées comme une extension des résultats obtenus pour la carbonylation de complexes σ -propargyliques en présence d'alcools [10—12], réalisées ici de manière intramoléculaire.

Les anions complexes du molybdène et du manganèse [13] réagissent sur des chlorhydrines du type I [14] pour donner des complexes σ -yne-ol (II) (réactions S_N2 exclusivement*). Ceux-ci peuvent être éventuellement isolés du milieu réactionnel, sans hydrolyse, en raison de la faible basicité des anions utilisés évitant la formation d'alcoolates.

* $CpFe(CO)_2^-$ donne avec Ia une réaction S_N2 et des réactions S_N2 avec les autres chlorhydrines [15].

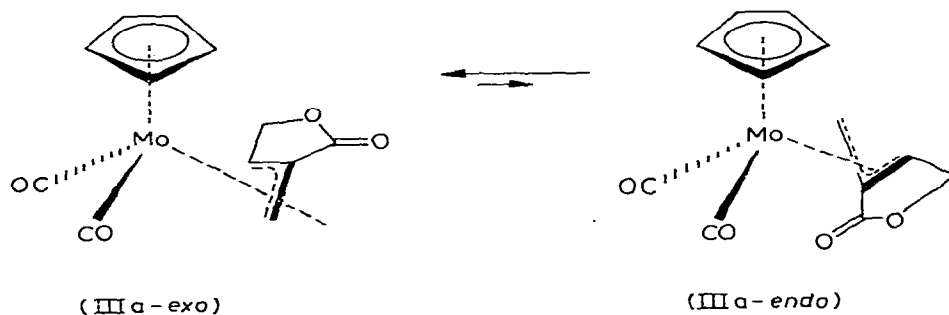
La cyclisation en complexes η^3 -lactone du type III (Schéma 1), qui s'effectue généralement sans isoler II, est suivie par spectroscopie infra-rouge. Elle peut être réalisée par chauffage*, ou plus généralement par passage sur colonne d'alumine (Merck 1097, Activité II—III). Elle est, normalement, de plus en plus difficile à réaliser lorsqu'on passe d'un alcool primaire à un alcool tertiaire.

SCHEMA 1



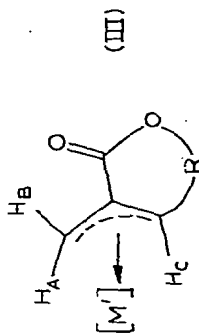
La structure des complexes III a été établie par IR et RMN (Tableau 1). Dans le cas du composé IIIa, on observe, par RMN en variation de température, un équilibre en solution entre 2 conformères analogue aux équilibres déjà décrits en série η^3 -allyle cyclopentènone [16—18].

La structure "exo" a été attribuée au composé majoritaire après examen des déplacements chimiques des protons allyliques [17,18].



*La présence d'impuretés dans la solution d'anion métallique utilisée ou de traces d'un halogénure propargylique en excès (ClCH₂C≡CH par exemple) peut considérablement accélérer la lactonisation.

TABLEAU 1

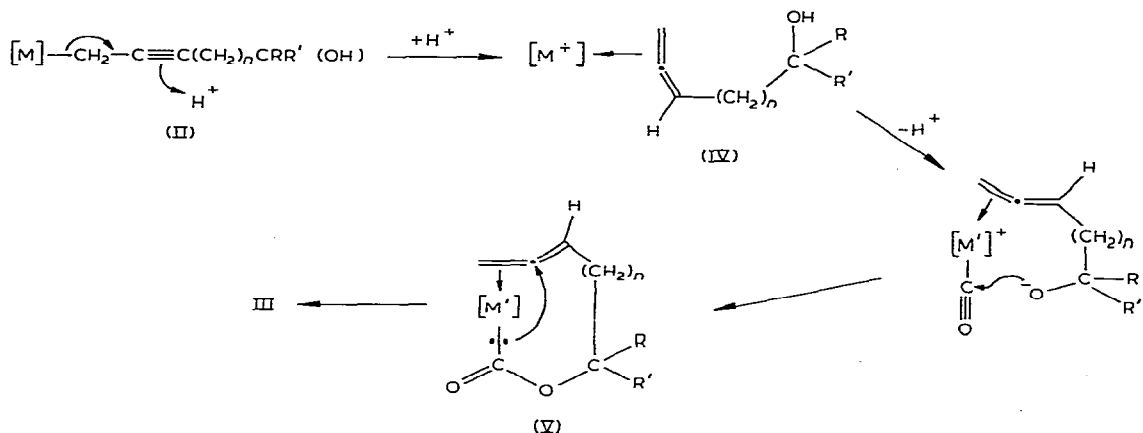
DONNEES SPECTRALES RMN^a ET IR^b DES COMPLEXES [M]-CH₂C≡C(CH₂)_nCRR'(OH) (II) ET

IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	RMN, δ (¹ H) (ppm)	Rdt. ^c	IR (cm^{-1})		δ (¹ H) (ppm)					
			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	C_2H_5	C_6H_5	HA	HB	HC	R
Ia	2020, 1940, 1930 4.30 (CH ₂ O)	64%	1940, 1860	1750	80% ^d	5.25	1.45	3.31	3.57	4.59 (H _D); 5.16 (H _E)
Ib	2020, 1940, 1930 5.26 (C ₂ H ₅); 7.35 (C ₆ H ₅); 5.65 (CH); 2.0 (CH ₂)	30%	1970, 1890	1760	20% ^d	4.5, 3.6	2.32	3.48	4.28	4.78 (H _D); 5.11 (H _E); 7.35 (C ₆ H ₅); 6.40 (H _D)
Ic	2020, 1940, 1930 1.70 (CH ₃); 2.55 (OH)	53%	1940, 1860	1750		5.20	1.43	3.15	3.40	1.75 (CH ₃); 1.52 (CH ₃)
Id	2020, 1940, 1930 non isolé	40%	1950, 1880	1710		5.20	0.85	2.10	2.85	3.85 (H _D , H _E); 2.40 (H _F , H _G)
IIb, a	2120, 2020, 1980 non isolé	55%	2100, 2020 1970	1775		—	2.20	3.30	5.20 à 4.5	(Massif H _C , H _D , H _E)

^a Perkin-Elmer R-24 A, TMS référence interne; solvant CDCl₃. ^b Solutions CHCl₃. ^c Les rendements sont évalués à partir des chlorhydrines I.^d Spectre enregistré à -20° C au-dessous de la température de coalescence; proportions relatives des 2 conformères.

La formation des lactones III peut être expliquée si on passe par un intermédiaire cationique du type IV obtenu par catalyse acide. L'attaque nucléophile de la fonction alcool sur un carbonyle devient plus facile en raison de la charge portée par le métal. Elle est suivie d'une réaction de *cis*-migration intramoléculaire se faisant de préférence sur le carbone allénique central (Schéma 2).

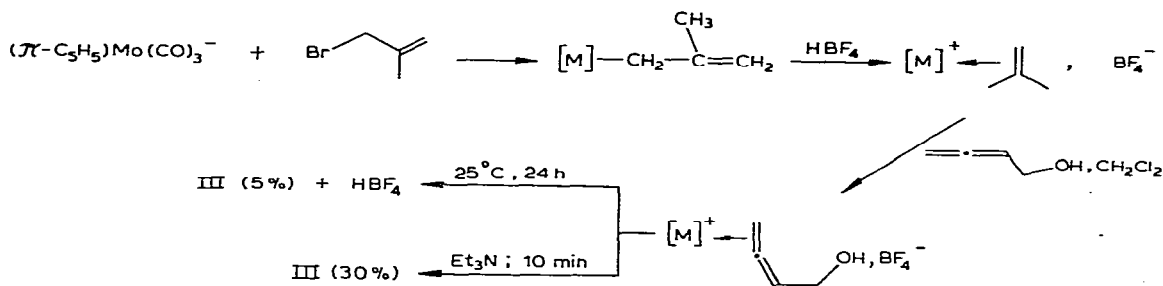
SCHEMA 2



A l'appui de ce mécanisme, un intermédiaire du type IV, stabilisé par un anion BF_4^- a été préparé par réaction d'échange de ligand [19] étendue au cas du molybdène. Par chauffage de IV*, on observe la formation de III avec un rendement faible dû à l'accumulation de HBf_4 dans le milieu (Schéma 3). La réaction est plus rapide en présence de triéthylamine favorisant la formation de V.

Dans le cas de complexes de l'alcool allylique, Rosenblum [20] a montré en effet que l'addition d'une base conduisait à une métallo-lactone du type V.

SCHEMA 3



Nous étudions actuellement les possibilités de fonctionnalisation et de décomplexation des lactones obtenues ainsi que la généralisation de la méthode décrite à des cycles lactoniques plus grands.

*Lorsque $[M] = (\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2$, les composés du type IV se cyclisent en milieu neutre pour donner des complexes cationiques η^2 -dihydrofurane [15], l'attaque nucléophile de la fonction alcool se faisant alors directement sur un carbone allénique.

Bibliographie

- 1 R.F. Heck, *Organotransition metal chemistry, a mechanistic approach*, Academic Press, New York, 1974, p. 229-243.
- 2 P.W. Jolly and G. Wilke, *The Organic chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, 1975, vol. 2, p. 322-361.
- 3 R.C. Larock and B. Riefling, *Tetrahedron Lett.*, 51 (1976) 4661.
- 4 G.D. Annis and S.V. Ley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17 (1977) 581.
- 5 P.A. Grieco, *Synthesis*, (1975) 67.
- 6 J.R. Norton, K.E. Shenton and J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1975) 51.
- 7 T.F. Murray, V. Varma and J.R. Norton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 907; *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8085.
- 8 M. Green, R.P. Hugues and A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 487; M. Green and R.P. Hugues, *ibid.*, (1975) 619.
- 9 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch and P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 714; *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1067.
- 10 J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Mèrou, J. Benaim and C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C37.
- 11 D.W. Lichtenberg and A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 311.
- 12 T.E. Bauch and W.P. Giering, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 165; 144 (1978) 335.
- 13 T.S. Piper and G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 14 J.P. Battioni and W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 911.
- 15 Résultats du laboratoire à paraître; J. Benaim et A. L'Honoré (Comm. à la Soc. Chim. Fr., Orsay sept. 1977); *Supplément Act. Chim.*, (1977) 13.
- 16 J.L. Roustan, J. Benaim, C. Charrier et J.Y. Mèrou, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1953.
- 17 J.L. Roustan, Thèse, Paris, 1972; J. Collin, Thèse, Paris, 1977.
- 18 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina et K. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361; J. Faller and A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3388.
- 19 A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Ragu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede and D. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3495.
- 20 A. Cutler, D. Ehntholt, P. Lennon, K. Nicholas, D.F. Marten, M. Madhavarao, S. Ragu, A. Rosan and M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3149.