

Journal of Organometallic Chemistry, 397 (1990) 291–298
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21068

Composés organomanganeux

XXI *. Réaction d'un composé organomanganeux avec une énone conjuguée: influence d'un acide de Lewis, d'un sel de fer ou d'un sel de nickel

Gérard Cahiez * et Mouad Alami

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, UA 473, tour 44–45, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 8 avril 1990)

Abstract

The reaction of organomanganese reagents with α,β -ethylenic ketones has been performed in the presence of various Lewis acids or metallic salts (Ni, Fe) in order to favour the formation of the conjugate addition product. The sole Lewis acid which has given some interesting results is $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; nevertheless the yields remain moderate (40–65%). On the other hand, the presence of nickel and iron salts in catalytic amounts favours the formation of the 1,4-addition product. However, the yields are very variable depending on the nature of the enone.

Résumé

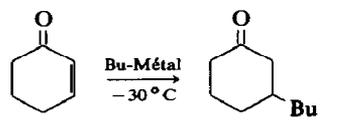
La réaction des composés organomanganeux avec des cétones α,β -éthyléniques a été réalisée en présence de divers acides de Lewis ou de sels métalliques pour essayer de favoriser la formation du produit d'addition 1-4. Le seul acide de Lewis ayant conduit à des résultats intéressants est $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, les rendements restent cependant modérés (40–65%). Par ailleurs, la présence d'une quantité catalytique d'un sel de nickel ou de fer favorise également la formation du produit d'addition 1-4, bien que les rendements soient extrêmement variables selon la nature de l'énone.

Introduction

Nous avons montré [2] que les composés organomanganeux (RMnX , R_2Mn , R_3MnM) ainsi que les composés organomagnésiens, en présence d'une quantité

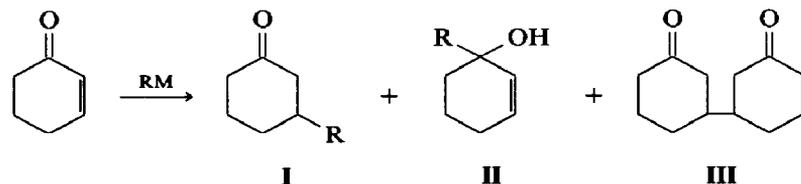
* Pour la partie XX voir la référence 1.

Tableau 1



No	Bu-Métal	Rendement (%)	
		THF	Ether
1	BuMnX	10	26
2	Bu ₂ Mn	70	20
3	Bu ₃ MnM	20	14
4	BuMgX + MnX ₂ 5%	77	13

catalytique d'halogénures de manganèse, réagissent sur la cyclohexénone pour conduire aux produits d'addition 1-4 (I), d'addition 1-2 (II) et de dimérisation réductrice (III) accompagnés parfois d'une quantité importante de produits de polyaddition.



RM = RMnX, R₂Mn, R₃MnLi ou R₃MnMgX, RMgX-MnCl₂ 5%

Le but de cette étude était de déterminer les facteurs influençant la formation du produit d'addition 1-4 (I) (solvants, température, nature de l'organomanganeux, effets de sel) afin d'obtenir celui-ci avec de bons rendements. Les essais présentés dans le Tableau 1 montrent que les meilleurs résultats (70–77%; essais 2 et 4) sont obtenus dans le THF, à partir d'un composé organomanganeux symétrique et d'un organomagnésien en présence d'une quantité catalytique d'halogénure de manganèse.

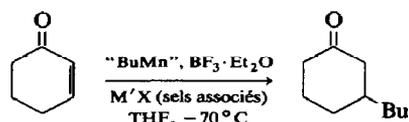
Nos diverses tentatives pour essayer d'étendre les résultats précédents à d'autres cétones α,β -éthyléniques ont abouti à un échec. En effet, on obtient généralement un mélange des produits d'addition 1-2, d'addition 1-4 et de dimérisation réductrice avec un rendement global ne dépassant jamais 30%. Par ailleurs, il se forme des produits lourds et parfois l'énone de départ est partiellement récupérée (cas des énones β -bisubstituées). Devant ces résultats décevants, nous avons cherché à favoriser la réaction d'addition conjuguée de composés organomanganeux sur les cétones α,β -éthyléniques en opérant en présence d'un acide de Lewis ou d'un sel de métal de transition (catalyse par Ni, Fe).

Resultats et discussion

Influence des acides de Lewis sur la réaction des composés organomanganeux avec les énonés conjugués

Il est établi que la présence d'un acide de Lewis (BF₃, BR₃, BCl₃, TiCl₄ ou AlCl₃) favorise l'addition conjuguée des composés organocuvreux (RCu) ou des organocuprates (R₂CuM) sur des composés carbonylés α,β -insaturés [3].

Tableau 2



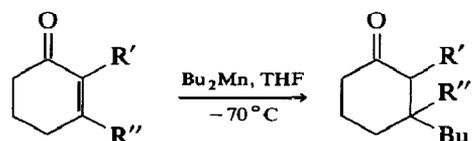
No	"BuMn"	M'X	Rendement (%)	
			avec BF ₃	sans BF ₃
5	BuMnCl ^a	4LiCl	0 ^b	10
6	Bu ₂ Mn ^a	6LiCl	0	30
7	Bu ₂ Mn ^c	2LiCl	54	39
8	Bu ₂ Mn	2MgCl ₂ ^d	60	35
9	Bu ₃ MnMgCl	2MgCl ₂	68	20
10	Bu ₃ MnLi ^a	5LiCl	40	18

^a Préparé à partir de BuLi/éther avec sel). ^b On obtient le même résultat en absence de LiCl. ^c Préparé à partir de BuLi/hexane (sans sel). ^d Le dibutyl manganèse est préparé sans préformer le complexe MnCl₄Li₂ selon: $2 \text{ BuMgCl} + \text{MnCl}_2 \xrightarrow[\text{0}^\circ\text{C}]{\text{THF}} \text{Bu}_2\text{Mn} + 2 \text{ MgCl}_2$.

Nous avons montré, dans le cas de la réaction des composés organomanganeux avec la cyclohexénone, que la présence de ZnBr₂, de TiCl₄, de Et₂AlCl, de AlCl₃ ou de SnCl₄ n'apporte aucune amélioration. En présence d'éthérate de trifluorure de bore (BF₃·Et₂O), les rendements sont peu modifiés dans le cas des composés organomanganeux mixtes et symétriques (essais 5 à 8, Tableau 2); en revanche, une augmentation significative est observée avec les manganates (essais 9 et 10).

Il est intéressant de noter que lorsque la réaction est effectuée à partir d'un composé organomanganeux symétrique en présence d'éthérate de trifluorure de bore, la quantité de chlorure de lithium présent dans le milieu exerce une influence considérable (6LiCl: 0%; 2LiCl: 54%, essais 6 et 7). Signalons par ailleurs que divers essais relatifs aux variations de température (-30, +25°C) et de solvant (éther, THF-AcOEt, THF-DMF) n'ont pas permis d'améliorer les résultats précédents.

Si l'addition d'éthérate de trifluorure de bore présente peu d'intérêt dans le cas de la cyclohexénone, il n'en est pas de même avec d'autres énonés conjugués. Ainsi la réaction du dibutylmanganèse avec la Me-3 et la Me-2 cyclohexénone, conduit à des rendements en produit d'addition 1-4 de 50 et 65% au lieu de 0%:

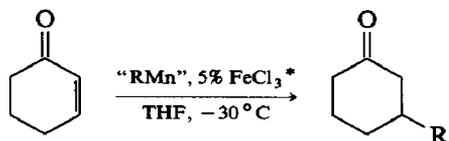


Essai 11	R' = Me; R'' = H	avec BF ₃ ·Et ₂ O: 50%
Essai 12		sans BF ₃ ·Et ₂ O: 0%
Essai 13	R' = H; R'' = Me	avec BF ₃ ·Et ₂ O: 65%
Essai 14		sans BF ₃ ·Et ₂ O: 0%

Réaction des composés organomanganeux avec les énonés conjugués en présence d'un sel de métal de transition (Fe, Ni)

De nombreux travaux ont montré qu'une quantité catalytique de certains sels métalliques permet d'orienter la réaction des composés organométalliques avec une énone conjuguée vers la formation du produit d'addition 1-4. Nous avons donc essayé d'obtenir un effet similaire dans le cas des composés organomanganeux.

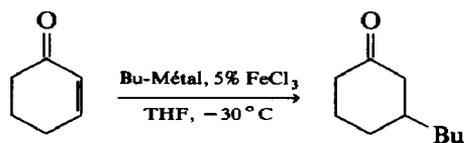
Kharasch [4] et Petersen [5] ont montré que l'addition conjuguée d'un organomagnésien, en présence d'un sel ferrique, sur l'isophorone ou sur le crotonate de butyle secondaire ne conduit pas au produit d'addition 1-4 désiré. Dans notre cas, les résultats sont encourageants. En effet nous avons montré que la présence de chlorure ferrique (5%) permet d'orienter la réaction des composés organomanganeux mixtes avec la cyclohexénone en faveur du produit d'addition 1-4 qui est alors obtenu avec de bons rendements.



Essai 15	BuMnCl, FeCl ₃ 5%	79% (sans FeCl ₃ : 0%)
Essai 16	MeMnCl, FeCl ₃ 5%	75% (sans FeCl ₃ : 0%)
Essai 17	$\frac{1}{3}$ Bu ₃ MnMgCl, FeCl ₃ 5%	74% (sans FeCl ₃ : 20%)

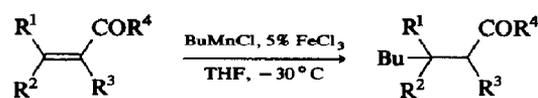
* addition de RM au mélange cyclohexénone + FeCl₃ (5%)

Les divers essais relatifs à l'influence du solvant (éther, THF-AcOEt), de la température (-70°C, 0°C) et de la quantité de catalyseur n'ont pas permis d'améliorer ces résultats. Il faut noter que les composés organomagnésiens peuvent également s'additionner en 1-4 sur la cyclohexénone en présence de FeCl₃. Néanmoins, les rendements sont moins bons que ceux obtenus à partir des composés organomanganeux.



Essai 18	Bu-Métal = BuMgCl	54%
Essai 15	BuMnCl	79%

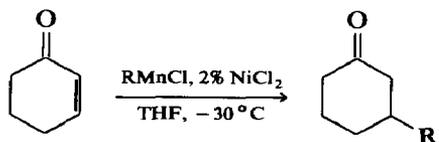
Tableau 3



Essai	α -Enone	Rdt (%)	Essai	α -Enone	Rdt (%)
19	PrCH=CHCOMe	55	21		20
15		79	22		0
20		54	23		30

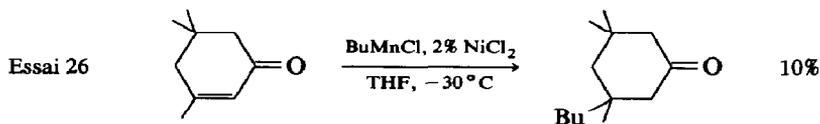
Les essais rassemblés dans le Tableau 3 montrent que les composés organomanganeux peuvent s'additionner en 1-4 sur diverses énones α,β -éthyléniques β -mono-substituées en présence de chlorure ferrique (20 à 79%, essais 15, 19, 20 et 21) bien que les résultats ne soient jamais aussi bons qu'avec la cyclohexénone. Dans le cas des cétones α,β -éthyléniques β -bisubstituées, la formation du produit d'addition 1-4 est exceptionnelle (essai 23) et l'on obtient généralement un mélange de cétones α,β et β,γ -éthyléniques. Ceci indique que la cétone de départ est au moins en partie énolisée.

Il nous a également semblé intéressant d'étudier l'influence des sels de nickel sur le cours de la réaction. En effet il est connu que ces derniers (NiX_2 ou $\text{NiX}_2 + \text{iBu}_2\text{AlH}$) catalysent l'addition conjuguée des dérivés organiques de l'aluminium et du zirconium [6] sur des cétones α,β -éthyléniques. Les résultats présentés ci-dessous montrent qu'ils permettent également d'améliorer considérablement les rendements en produits d'addition 1-4 dans le cas de la réaction de composés organomanganeux mixtes avec la cyclohexénone.



Essai 24	R = Bu	68% (sans NiCl_2 : 0%)
Essai 25	R = Me	74% (sans NiCl_2 : 0%)

Malheureusement ces résultats n'ont pu être étendus de façon satisfaisante à des énones moins réactives que la cyclohexénone:



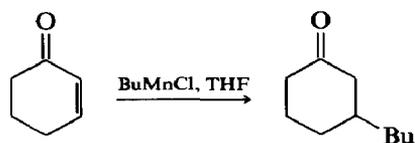
Conclusion

Nous avons montré que la présence d'un acide de Lewis peut, dans certains cas, favoriser l'addition conjuguée d'un composé organomanganeux sur une cétone α,β -éthylénique. Néanmoins les rendements obtenus restent peu intéressants d'un point de vue préparatif. Nous avons également établi, pour la première fois à notre connaissance, qu'un sel ferrique peut catalyser l'addition 1-4 d'un composé organométallique et en particulier d'un composé organomanganeux mixte sur une énone conjuguée. Dans de nombreux cas l'amélioration observée reste limitée.

L'addition d'une quantité catalytique de chlorure de nickel permet également de favoriser la réaction d'addition 1-4. Cet effet qui est très net lorsque la réaction est effectuée avec la cyclohexénone est malheureusement plus modeste avec d'autres cétones α,β -éthyléniques.

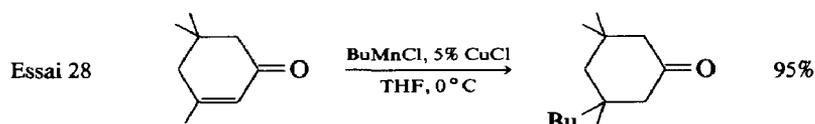
Les résultats obtenus au cours de cette étude sont intéressants mais ils sont difficilement généralisables. Nous avons donc tenté d'effectuer la réaction des composés organomanganeux mixtes avec des énones conjuguées en présence d'une

quantité catalytique due cuivre. Dès les premiers essais avec le cyclohexénone nous avons obtenu le produit d'addition 1-4 désiré avec d'excellents rendements:



Essai 15	FeCl ₃ 5%	-30 °C	79%
Essai 24	NiCl ₂ 2%	-30 °C	68%
Essai 27	CuCl 5%	0 °C	95%

De plus, nous avons constaté que la réaction d'addition conjuguée pouvait alors être effectuée avec de nombreuses cétones α,β -éthyléniques, même peu réactives, tel que l'isophorone:



L'efficacité de cette catalyse par les sels cuivreux nous a conduit à poursuivre notre étude dans cette voie. Nos premiers résultats ont été décrits récemment [7].

Partie expérimentale

Les composés organomanganeux utilisés au cours de cette étude ont été préparés selon les modes opératoires précédemment décrits [8].

I. Réactions des composés organomanganeux mixtes avec les cétones α,β -éthyléniques en présence d'étherate de trifluorure de bore

50 mmol de BF₃ · Et₂O sont ajoutées, à -70 °C, à 50 mmol de R₂Mn (ou à 50 mmol de R₃MnM) dans 100 cm³ d'éther ou de THF. Après 5 min, on additionne, à -70 °C 50 mmol de cétone éthylénique conjuguée en solution dans 20 cm³ d'éther ou de THF. Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 2 h. Il est hydrolysé avec 60 cm³ de HCl 1 M. La phase aqueuse est alors décantée, extraite par 2 × 50 cm³ d'éther puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 50 cm³ d'une solution saturée de NaHCO₃. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants sous pression réduite, les produits sont isolés par distillation.

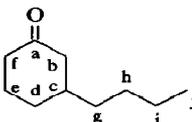
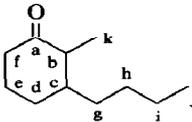
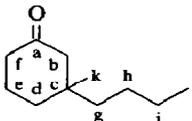
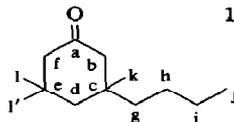
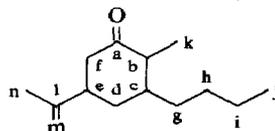
II. Réaction des composés organomanganeux mixtes avec une cétone α,β -éthylénique en présence d'une quantité catalytique de NiCl₂ ou de FeCl₃

A une solution de 50 mmol de cétone éthylénique dans 50 cm³ de THF, on additionne 2,5 mmol de NiCl₂ ou de FeCl₃, puis, à -35 °C, 50 mmol d'une solution d'organomanganeux mixte RMnCl dans le THF (addition inverse). La durée de l'addition de RMnX est de 30 min. Après 2 h à -30 °C, le milieu réactionnel est hydrolysé avec 60 cm³ de HCl 1 M. Les produits sont isolés comme précédemment.

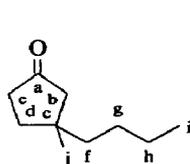
III. Réaction des composés organomanganeux mixtes avec les cétones α,β -éthyléniques en présence de CuCl

2,5 mmol de chlorure cuivreux (CuCl) sont ajoutées, à 0 °C, à 50 mmol de RMnX en solution dans 100 cm³ de THF. Ensuite, 50 mmol de cétone éthylénique en

solution dans 20 cm³ de THF sont additionnées à 0 °C en 5 à 10 min. Après 2 à 4 h à 0 °C, le milieu réactionnel est hydrolysé avec 60 cm³ de HCl 1 M. Les produits sont isolés comme précédemment.

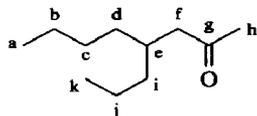
Produit	Bp. (°C/mmHg) <i>n</i> _D /°C	IR (cm ⁻¹); RMN ¹ H et ¹³ C (δ CDCl ₃ , TMS); microanalyse
	104/11 1,4540/20	C=O: 1710 ¹ H: 2,40 à 1,70 (m, 9H, bcdef); 1,30 (m, 6H, ghi); 0,90 (t, 3H, j) ¹³ C: 211,30 (a); 48,20 (b); 41,50 (f); 39,10 (c); 36,40 (g); 31,40 (d); 28,90 (h); 25,40 (e); 22,80 (i); 14,10 (j) C ₁₀ H ₁₈ O calculé C: 77,87; H: 11,76 trouvé C: 77,90; H: 11,81
	98-100/6 1,4587/20	C=O: 1710 ¹ H: 2,40 à 2,20 (m, 3H, bf); 2,20 à 1,20 (m, 11H, cdeghi) 1,80 à 1,10 (m, 6H, jk) ¹³ C*: 213,80 et 212,80 (a); 50,00 et 48,95 (b); 45,70 et 42,15 (c); 41,50 et 39,85 (f); 33,65 et 29,40 (g); 30,40 et 28,55 (d); 28,40 et 27,20 (h); 26,00 et 23,95 (e); 23,05 et 22,80 (i); 14,05 (j); 12,00 et 11,45 (k) C ₁₁ H ₂₀ O calculé C: 78,51; H: 11,98 trouvé C: 78,60; H: 12,02
* Mélange des deux diastéréoisomères		
	97-98/6 1,4582/20	C=O: 1710 ¹ H: 2,40 à 2,10 (m, 4H, bf); 2,00 à 1,50 (m, 4H, de); 1,30 (m, 6H, ghi); 0,90 (m, 6H, jk) ¹³ C: 210,95 (a); 53,70 (b); 41,35 (f); 40,95 (g); 38,45 (c); 35,90 (d); 25,60 (h); 25,10 (k); 23,40 (i); 22,15 (e); 14,10 (j) C ₁₁ H ₂₀ O calculé C: 78,51; H: 11,98 trouvé C: 78,43; H: 12,05
	48-50/0,01 1,4614/20	C=O: 1710 ¹ H: 2,20 (s, 4H, bf); 1,65 et 1,55 (2s, 2H, dd'); 1,30 (m, 6H, ghi); 1,05 (s, 6H, ll'); 1,00 (s, 3H, k); 0,90 (t, 3H, j) ¹³ C: 211,15 (a); 54,15 (f); 53,05 (b); 49,00 (dd'); 44,50 (g); 38,55 (c); 35,95 (e); 32,20 et 30,65 (ll'); 27,40 (k); 25,95 (h); 23,30 (i); 14,05 (j) C ₁₃ H ₂₄ O calculé C: 79,53; H: 12,32 trouvé C: 79,70; H: 12,41
	78-79/0,01 1,4742/20	C=O: 1710; C=C: 1645 et 890 ¹ H: 4,80 (s, 2H, m); 2,70 à 1,80 (m, 7H, bcdef); 1,75 (s, 3H, n); 1,40 à 0,80 (m, 12H, ghijk) ¹³ C*: 213,40 et 212,30 (a); 147,50 et 147,00 (l); 111,25 et 109,90 (m); 49,70 et 48,75 (b); 46,30 et 43,75 (f); 40,85-40,65-40,10 (c, e); 33,30 et 31,35 (d); 29,50 et 28,95 (h); 26,50 (g); 22,75 (i); 20,65 (n); 21,50 et 11,70 (k); 14,05 (j) C ₁₄ H ₂₄ O calculé C: 80,71; H: 11,61 trouvé C: 80,82; H: 11,63

* mélange des deux diastéréoisomères



90-93/10
1,4483/20

C=O: 1735
 ^1H : 2,30 (t, 2H, e); 2,05 (s, 2H, b); 1,80 (m, 2H, d); 1,45
à 1,20 (m, 6H, fgh); 1,05 (s, 3H, j); 0,90 (t, 3H, i)
 ^{13}C : 219,00 (a); 52,15 (b); 41,60 (e); 39,40 (c); 36,70 et
35,30 (d, f); 27,00 (g); 25,10 (j); 23,45 (h); 14,10 (i)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ calculé C: 77,87; H: 11,76
trouvé C: 78,01; H: 11,78



80-81/6
1,4307/20

C=O: 1710
 ^1H : 2,30 (d, 2H, f); 2,10 (s, 3H, h); 1,90 (m, 1H, e);
1,3 (m, 10H, bcdij); 0,90 (t, 6H, ak)
 ^{13}C : 208,45 (g); 48,75 (f); 36,55 (i); 33,90 (e);
33,75 (d); 30,25 (h); 29,00 (c); 23,05 (b);
19,90 (j); 14,35 (k); 14,10 (a)
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ calculé C: 77,58; H: 13,02
trouvé C: 77,36; H: 13,11

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. (U.A. 473) et la Société Elf-Aquitaine (Groupe de Recherches de Lacq, France) pour leur support financier. Nous remercions également les Sociétés Mines Minerais des Métaux (Sedema, Bruxelles, Belgique) et Chemetals (Baltimore, U.S.A.) qui nous ont gracieusement fourni du chlorure de manganèse anhydre.

Références

- 1 G. Cahiez et P.Y. Chavant, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 7373.
- 2 G. Cahiez et M. Alami, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 569.
- 3 (a) Y. Yamamoto, S. Yamamoto, M. Yatagai, Y. Ishihara et K. Maruyama, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 119; (b) Y. Yamamoto et K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3240.
- 4 M.S. Kharasch et P.O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2308.
- 5 (a) J.M. Petersen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 471; (b) J.M. Petersen, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 170.
- 6 (a) F.M. Dayrit et J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4466; (b) J. Schwartz, M.J. Loots et H. Kosugi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 133; (c) J. Schwartz, D.B. Carr, R.T. Hansen et F.M. Dayrit, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3053; (d) F.M. Dayrit, D.E. Gladkowski et J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3976.
- 7 G. Cahiez et M. Alami, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 3541 et 7365.
- 8 G. Cahiez et M. Alami, *Tetrahedron*, 45 (1989) 4163.