

REACTIVITE DES DERIVES ORGANO-MANGANEUX. I-ACTION SUR LES CHLORURES D'ACIDES.
SYNTHESE DE CETONES

G. Cahiez, A. Masuda, D. Bernard, J. F. Normant

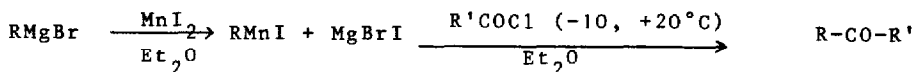
Laboratoire de Chimie des Organo-Eléments, Université Pierre et Marie Curie,
Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 9 July 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

Dans la synthèse de cétones à partir d'un chlorure d'acide et d'un dérivé organométallique, les dérivés du cuivre (1) sont souvent préférables à ceux du lithium, magnésium, zinc, aluminium, cadmium et mercure (2,3,4). Les organocuprates présentent en effet une bonne sélectivité et les rendements sont très élevés à condition d'opérer avec un large excès (3 à 6 équivalents) du complexe R_2CuLi , (ce qui en limite l'application lorsque ce réactif est plus élaboré que le chlorure d'acide).

Nous décrivons ici une nouvelle méthode de synthèse de cétones par action de chlorures d'acides sur des dérivés organo-manganeux mixtes. Les cétones sont obtenues avec d'excellents rendements (Tableau I) à partir de quantités stoechiométriques de réactifs selon:

Tableau I



R	R'	Rdt: %
Me	n-Hept	83
n-Bu	n-Hept	91 (90) ^b
n-Hept	i-Pr	85
n-Hept	t-Bu	80
i-Pr	n-Hept	65 ^c
t-Bu	n-Hept	60 ^c

a) Rendements en produits distillés b) BuMnI préparé à partir de BuLi

c) Les rendements sont plus faibles à cause de l'instabilité de i-PrMnI et t-BuMnI.

A notre connaissance les organo-manganeux mixtes n'ont jamais été utilisés en synthèse et seuls quelques uns sont décrits (5). Ils peuvent être préparés par action d'un organolithien ou magnésien (Tableau I) sur un halogénure manganeux (MnI_2 est préférable).

Les dialkyles manganèses et manganates lithiens (5,6) peuvent également être employés; cependant, les rendements sont légèrement inférieurs ou peu reproductibles (Tableau II) à cause de l'instabilité de ces réactifs.

Tableau II

x BuM	MnX_2	dérivé organomanganeux <u>1</u>	$xHeptCOCl$	$xBu-CO-Hept$ <u>2</u>	Rdt:%
<u>1</u>	M	x	X	<u>2</u>	
BuMnCl	Li	1	Cl		73
BuMnBr	MgBr	1	Br		78
BuMnI	Li ou MgBr	1	I		90
Bu ₂ Mn	MgBr	2	I		85
Bu ₃ MnLi	Li	3	I		75-85

Toutefois il faut noter que tous les groupes alkyles liés au manganèse entrent en réaction.

L'inertie des dérivés organomanganeux à l'égard de nombreuses fonctions rend cette réaction très spécifique: nous en décrivons diverses applications prochainement.

Bibliographie

- 1) G.H.POSNER, *Org.Reaction*, 22, 253 (1975) et références citées.
- 2) C.JALLABERT, Ngoc-TUYET LUONG-THI, H.RIVIERE, *Bull.Soc.chim.Fr.*, 797 (1970) et références citées
- 3) G.H.POSNER, C.E.WITTEN, *Tetrahedron Letters*, 63, 4647 (1970) et références citées.
- 4) G.H.POSNER, C.E.WITTEN, P.E.Mc FARLAND, *J.Amer.chem.Soc.*, 94, 5106 (1972) et références citées
- 5) C.BEERMAN, H.CLAUSS, *Angew.chem.* 71, 627 (1959) et *Ann.* 8, 654 (1962)
- 6) H.TAMURA, J.KOCHI, *J.Organometal.chem.* 29, 111, (1971).