

Journal of Organometallic Chemistry, 168 (1979) 337–349
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INSERTION D'ALLENES

II *. CYCLISATION D'HALOGÉNURES ÉTHYLÉNIQUES ET ALLÉNIQUES AVEC LE TÉTRACARBONYLFERRATE DE SODIUM ($\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+). FORMATION DE CÉTONES CYCLIQUES

J.Y. MÉROUR **, J.L. ROUSTAN ***, C. CHARRIER †, J. BENAÏM †††, J. COLLIN ††, et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, ERA 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

The cyclisation of previously described ω -unsaturated η^1 -alkyl ligands has been extended using the versatile $\text{Fe}(\text{CO})_4$ metallic fragment. Treatment of the homoallenic halide 5-bromo-1,2-pentadiene with disodium tetracarbonylferrate ($\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+) gives, after protonation, 2-methylcyclopentenone in 30–40% yield. The structure and reactivity of the reaction intermediate, subsequent to the cyclisation step, suggest delocalisation of electronic density onto the organic ligand. The metallic reagent converts some alkenyl halides into cyclic ketones in low to moderate yields.

Résumé

La cyclisation d'un ligand η^1 -alkyl ω -insaturé, décrite précédemment, a été étendue au fragment métallique $\text{Fe}(\text{CO})_4$ très souple. Le bromo-5, penta-diene-1,2, halogénure homoallénique, réagit avec le tetracarbonyl ferrate de sodium ($\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+) pour former après protonation, la méthyl-2 cyclopentene-2 one avec 30–40% de rendement. La structure et la réactivité de l'intermédiaire réactionnel qui suit l'étape de cyclisation, suggèrent une délo-

* Pour partie I voir réf. 1.

** Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie IV, U.E.R. Sciences, Université d'Orléans, 45045 Orleans Cédex (France).

*** Université d'Ottawa, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Chimie, Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada).

† Equipe IRCHA-CNRS, Laboratoire du C.N.R.S., 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France).

†† Partie de la Thèse de Doctorat d'Etat de J. Collin.

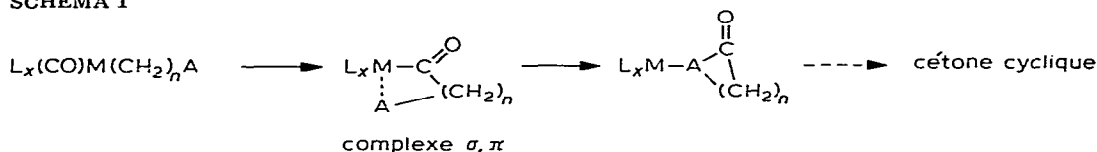
††† Adresse actuelle: Centre Universitaire de Toulon, U.E.R. Sciences et Techniques, 83130 La Garde (France).

calisation de la densité électronique sur le ligand organique. Le réactif métallique transforme quelques halogénures éthyléniques en cétones cycliques, avec des rendements faibles ou moyens.

Introduction

En utilisant comme modèle des complexes η^1 -homoalléniques du fer, nous avons montré [1] qu'une réaction de cyclisation d'une chaîne carbonée pouvait être réalisée selon une réaction de *cis* migration classique se produisant au niveau d'un complexe η^1 -alkyl- η^2 -oléfinique (complexe σ, π) conformément à la séquence représentée sur le Schéma 1.

SCHEMA 1



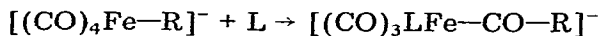
On remarque, que outre la réaction de cyclisation, une telle séquence réactionnelle permet l'introduction d'une fonction dans la chaîne carbonée.

Pour que ce type de réaction puisse être exploité par exemple en synthèse organique, il est nécessaire de pouvoir prolonger la séquence précédente par une étape de terminaison qui réalise la coupure de la liaison entre le métal et le coordinat organique cyclique de façon à libérer la cétone cyclique.

Par exemple, on peut envisager une protolyse ou une réduction-élimination avec un deuxième coordinat à un électron, ce qui permettrait de réaliser une alkylation du coordinat cyclique et donc d'élargir le champ d'application de cette réaction. Cette dernière condition conduit à envisager, dans un premier stade, un réactif stoechiométrique.

Dans une première étude nous avons utilisé le dianion tétracarbonyl ferrate ($Fe(CO)_4^{2-}$) dont Collman a montré toute l'utilité en synthèse organique [2]. Ce choix repose sur les considérations suivantes: (i) il est préparé simplement à partir de réactifs peu coûteux, ce qui est une condition essentielle pour un réactif stoechiométrique contenant un métal de transition; (ii) sa nucléophilie élevée lui permet de réagir avec une large gamme d'halogénures ou de tosylates organique [3,4]; (iii) c'est un excellent agent de carbonylation [2]. En présence d'un coordinat L (CO ou phosphine) (Schéma 2) le complexe η^1 -alkyle initialement formé évolue très rapidement vers le complexe η^1 -acyle:

SCHEMA 2



Nous avons pensé que si le groupe R porte dans la chaîne carbonée une insaturation convenablement située (système allénique, double liaison . . .) celle-ci pourrait jouer le rôle d'un coordinat L intramoléculaire et l'on obtiendrait ainsi

facilement un complexe σ, π , qui est l'intermédiaire clé d'une cyclisation se déroulant suivant la séquence du Schéma 1.

Par analogie avec les réactions de synthèse d'aldéhydes [5] ou de cétones acycliques [6,4], l'étape de terminaison devrait être réalisée par une réaction ultérieure de l'intermédiaire anionique avec un proton ou un halogénure d'alkyle.

Dans cet article nous présentons les résultats relatifs aux réactions du dianion avec des halogénures homoalléniques ou ω -oléfiniques ne portant pas de fonction sur l'insaturation et nous montrons que le principe d'un tel modèle de cyclisation mérite d'être retenu.

Une publication très récente [11] nous incite à rappeler que les résultats de ce travail constituant une "nouvelle approche de construction de cycle" avaient déjà fait l'objet d'une communication préliminaire [7]. Peu après cette communication nous avons eu connaissance d'une étude analogue réalisée par Collman et Komoto confirmant nos résultats en série oléfinique [2,8]. Très récemment les équivalents intermoléculaires des réactions présentées dans cet article ont été décrits: insertion d'allènes [9], d'éthylène [10] et d'oléfines fonctionnalisées [11] dans une liaison fer-acyle. Il a aussi été très brièvement mentionné [11] que cette nouvelle réaction avait été appliquée avec succès à la cyclisation d'halogénures fonctionnalisés sur la double liaison.

Résultats et discussion

Les résultats obtenus en série allénique et série oléfinique sont présentés et discutés séparément. Le bromo-5 pentadiène-1,2 (II) avait déjà été cyclisé en

SCHEMA 3

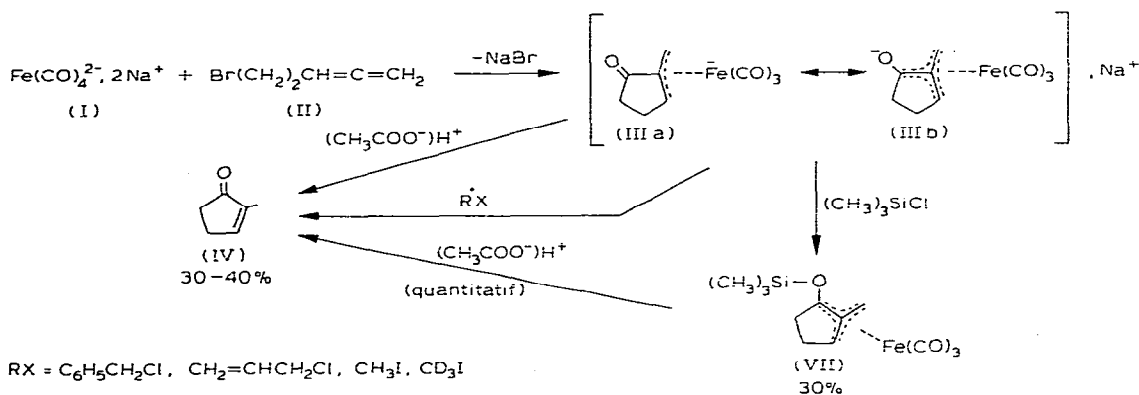


TABLEAU 1

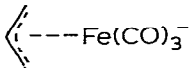
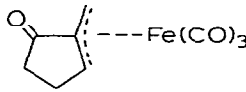
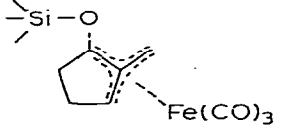
INFLUENCE DES CONDITIONS RÉACTIONNELLES SUR LE RENDEMENT EN MÉTHYL-2 CYCLOPENTÈNE-2 ONE

$\text{Fe(CO)}_4^{2-}/\text{RBr}$	2.34	1.31	0.60
Rendement ^a (%)	30	32 (42 ^b)	16

^a Rendement déterminé par CPV avec un étalon interne par rapport à la quantité d'halogénure, le dianion est préparé par la méthode à l'amalgame [12]. ^b Le complexe $\text{Fe(CO)}_4^{2-}, 2\text{Na}^+, 1,5\text{-dioxanne}$ [3] a été utilisé.

η^3 -allylcyclopenténone par réaction avec l'anion CpFe(CO)_2^- , la réaction de cyclisation s'effectuait lentement à environ 60°C [1]. Avec le dianion I dans le THF, cet halogénure réagit rapidement à température ambiante. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par un examen périodique de la solution par infra-rouge. Seule la formation de l'intermédiaire III est détectée (Schéma 3). La protonation de l'intermédiaire III par l'acide acétique est pratiquement instantanée et conduit à la formation de méthyl-2-cyclopentène-2 one (IV) avec des rendements compris entre 30–40% suivant les conditions réactionnelles. Celles-ci sont présentées Tableau 1. Les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant un excès de réactif métallique. L'utilisation du complexe Fe(CO)_4^{2-} , 2Na^+ , 1,5-dioxane à la place du dianion préparé par la méthode à l'amalgame se traduit par une légère augmentation du rendement en cétone cyclique. Après formation de l'intermédiaire III, un chauffage du milieu réactionnel en présence ou en l'absence de triphénylphosphine n'a aucune influence sur le rendement. En présence de triphénylphosphine, outre la cétone IV, on isole, après proto-

TABLEAU 2
DONNÉES DE SPECTROGRAPHIE IR DES COMPOSÉS III–VII ^a

Composé	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$\nu(>\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	Réf.
III	1970 (fine), 1880 (large)	1600	Ce travail
 (V)	1910, 1855		13
 (VI)	1950	1700	1
 (IV)		1710	14
 (VII)	2050, 1980, 1970		Ce travail

^a III, V solvant THF; VI solvant CH_2Cl_2 ; VII solvant Pentane. $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ très fortes; $\nu(>\text{C}=\text{O})$ fortes.

nation les composés $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (26%) et $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (5%).

Les essais d'alkylation de l'intermédiaire III ont été négatifs. Sa réaction avec le chlorure d'allyle, le chlorure de benzyle, l'iodure de méthyle ou l'iodure de méthyle perdeutéérié utilisés en excès est lente à température ambiante (3 jours). Dans tous les cas, il se forme directement la méthyl-2 cyclopentène-2 one (IV) avec des rendements comparables à ceux obtenus lors de la réaction précédente de protonation.

La nature de l'intermédiaire III a alors été examinée plus attentivement.

Ses fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ et $\nu(>\text{C}=\text{O})$ sont comparées dans le Tableau 2 à celles des complexes η^3 -allylique anionique $\left[\text{Fe}(\text{CO})_3\right]^- \text{Na}^+$ (V) [13] et η^3 -allylcyclopenténone (VI) [1]. Des valeurs obtenues on en déduit que pour les coordonnés CO l'ordre de la liaison CO est plus élevée dans III que dans V. D'autre part la fréquence de vibration $\nu(>\text{C}=\text{O})$ de III est $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ plus basse que la vibration cétonique de VI. De telles observations s'interprètent facilement si l'on admet qu'une partie de la charge négative qui est localisée sur le groupe métallique dans V peut se délocaliser sur le groupe cétonique de III. Ceci nous conduit à représenter l'intermédiaire III comme un hybride de résonance entre une structure η^3 -allylique IIIa et η^4 -triméthylèneméthane (IIIb). On met ainsi l'accent sur les propriétés nucléophiles potentielles de l'atome d'oxygène cétonique.

Pour vérifier cette hypothèse, l'anion intermédiaire III a été opposé au chlorure de triméthylsilyle. On isole avec un rendement de 31% le complexe η^4 -triméthylèneméthane (VII) provenant d'une silylation de l'oxygène.

La structure de ce composé est proposée sur la base des résultats de l'étude spectroscopique.

En infra-rouge les fréquences $\nu(\text{CO})$ se situent à 2050, 1980, 1970 cm^{-1} dans le pentane, elles sont comparables à celles de complexes analogues [15–17]. On note l'absence totale d'une vibration attribuable à un groupe cétonique dans la région 1750–1600 cm^{-1} . On remarque par contre l'apparition de bandes à 1200, 1100, 965 cm^{-1} (huile entre lamelles) qui sont attribuables à un enchaînement $\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ par comparaison avec les valeurs publiées pour des composés présentant le même enchaînement [18,19].

L'analyse des spectres RMN du composé obtenu est présentée dans le Tableau 3 dans lequel ont été rappelées pour comparaison les données relatives au complexes η^3 -allylcyclopenténone VI [1].

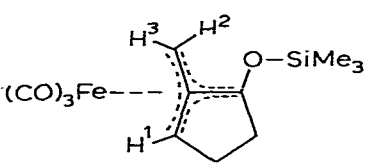
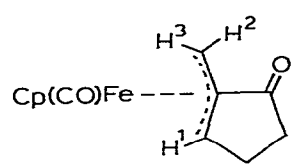
Dans les deux cas on note un effet de solvant prononcé sur le déplacement chimique du proton H_1 alors que ceux des protons H_2 et H_3 sont peu affectés.

Outre l'absence de couplage entre H_2 et H_3 dans VII [17] on note par rapport au composé VI une très importante diminution de l'écart entre leurs déplacements chimiques. La diminution de l'inéquivalence magnétique entre ces deux protons s'explique en remarquant que dans le complexe η^4 -triméthylèneméthane (VII) le métal doit se trouver pratiquement à l'aplomb du carbone central [20] ce qui ne saurait être le cas pour le composé η^3 -allylcyclopenténone (VI). Ce complexe silylé réagit avec l'acide acétique dans le THF à température ambiante pour libérer quantitativement la méthyl-2 cyclopentène-2 one (IV).

Ces résultats pourraient suggérer que le site de protonation de l'anion III est l'atome d'oxygène conduisant au complexe η^4 -triméthylèneméthane (VIII)

TABLEAU 3

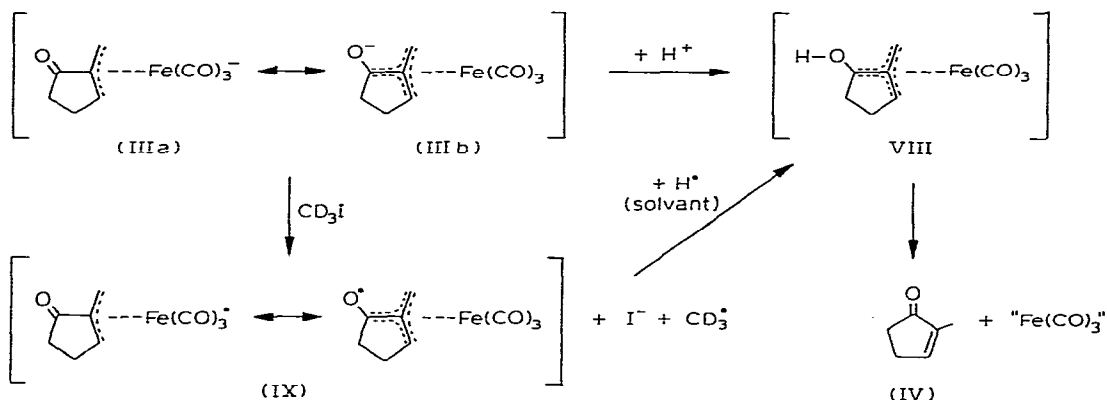
ETUDES RMN DU COMPLEXE TRIMETHYLENE METHANE VII

	Solvant	H ¹	H ²	H ³	CH ₂	Me	J(H ² H ³)(Hz)
(VII)	CDCl ₃	3.2 (d)	2.7 (s)	2.2 (s)	2.4 (m)	0.1 (s)	0
	C ₆ D ₆	2.7 (m)	2.7 (s)	2.1	2.1 (m)	0.1 (s)	0
							
(VI)	CDCl ₃	3.24 (m)	3.30 (d)	0.82 (d)	2.5 (m)		2.5
	C ₆ D ₆	2.88 (m)	3.42 (d)	0.80 (d)	2 (m)	2	2.5

^a Varian A 60; δ, ppm; TMS réf. interne; m, massif; d, doublet; s, singlet.

dont l'isomérisation ultérieure conduirait à la cétone IV (Schéma 4).

SCHEMA 4

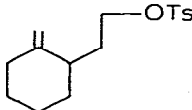
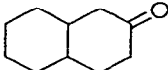


De même l'échec des réactions d'alkylation pourrait s'interpréter comme résultant d'un transfert monoélectronique entre l'anion III et l'halogénure organique (ICD₃ par exemple). Il est de plus en plus apparent que de tels transferts électroniques se produisent fréquemment [21–25]. Le radical résonant IX ainsi formé réagirait homolytiquement avec le solvant pour redonner l'intermédiaire hypothétique VIII.

A l'évidence, on ne pouvait espérer étendre cette étude à d'autres halogénures alléniques qu'après avoir étudié plus en détail la réactivité d'anions de type III dans lesquels l'élément essentiel est la présence d'un groupe attracteur mésomère lié au carbone central du système initialement η³-allylique. Cette étude est actuellement en cours, nous avons déjà publié une méthode de syn-

TABLEAU 4

REACTION DE CYCLISATION AVEC LES HALOGENURES ω -ETHYLENIQUES

Halogénure ou tosylate	Durée de la réaction (h)	Cétone cyclique formée	Rdt (%) ^a
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	2	Cyclohexanone	40 (60 ^b)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	24	Méthyl-3 cyclohexanone	32
	24	 décalones <i>cis</i> (10%) + <i>trans</i> (90%)	65 (50 ^c)
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$		Pas de cyclisation	
$\text{BrCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$		Pas de cyclisation	
$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$		Pas de cyclisation	
$\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$		Cyclopentanone	90 [8] ^d
$\text{TsO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$		Méthyl-3 cyclopentanone	31 [8] ^d

^a Rendement déterminé par CPV. ^b $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+ ; 1,5-dioxanne utilisé en défaut [8]. ^c Rendement en produit distillé. ^d Ces résultats obtenus indépendamment [8] ont été inclus pour comparaison.

thèse générale de ce type de composés [9] *.

L'élément positif de cette première étude est la démonstration de l'aptitude du dianion à effectuer des réactions de cyclisation. Il est très vraisemblable que cette réaction s'effectue suivant le mécanisme démontré précédemment [1] et dont le principe a été présenté sur le Schéma 1.

Il était souhaitable d'étendre cette étude à la série oléfinique bien qu'aucun résultat positif n'avait été obtenu en considérant $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ comme groupe métallique [1].

Contrairement au groupe métallique précédent, l'emploi du dianion permet d'obtenir des cétones cycliques avec des rendements moyens.

Dans le Tableau 4 sont regroupés les résultats obtenus dans ce travail et pour comparaison, ceux disponibles dans la littérature [8]. Dans tous les cas nous avons préparé le dianion par la méthode à l'amalgame. L'halogénure ou le tosylate organique, qui est des deux réactifs le plus difficile à obtenir, n'a jamais été utilisé en excès. Aucune différence notable de rendement n'a été

* Nous avons montré très récemment que la protonation d'analogues acycliques de III s'effectuait sur l'oxygène et qu'il y avait isomérisation ultérieure en cétone α,β insaturée [26] démontrant ainsi la validité d'une partie des hypothèses présentées dans cet article. Nous examinons actuellement avec cette nouvelle série de composés, plus faciles à manipuler, l'influence possible de traces d'oxygène moléculaire sur la réaction d'isomérisation.

observée en utilisant le réactif métallique en quantité stoechiométrique ou en excès.

Dans le cas de la cyclisation du bromo-1 pentène-4, Collman et Komoto [8] utilisant un défaut du dianion solvate par le dioxanne (forme sous laquelle est commercialisée le produit) obtiennent une augmentation substantielle du rendement en cyclohexanone (Tableau 4). Avec les conditions utilisées on observe la formation exclusive de cycles en C₆ alors que Komoto [8] obtient jusqu'à 17% de méthyl-2 cyclopentanone.

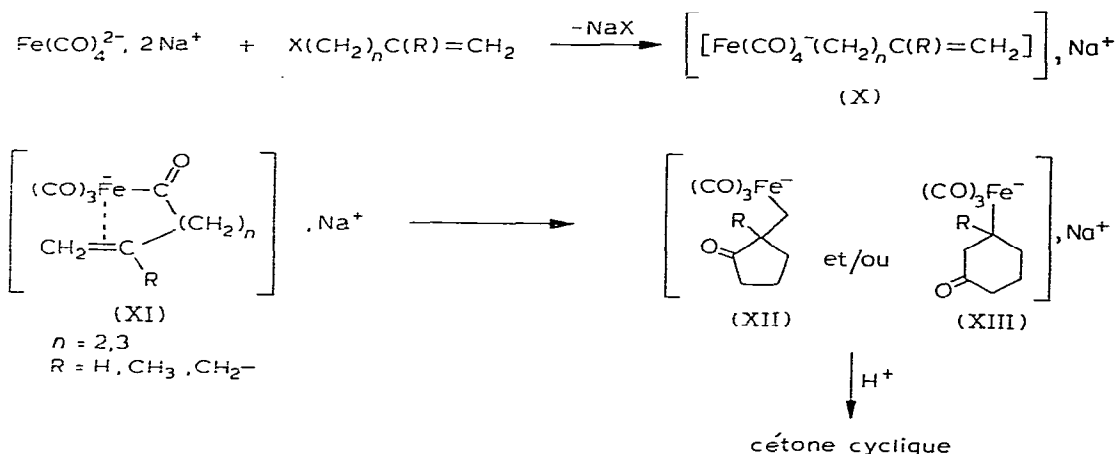
Dans la réaction du chlorure d'hexène-5 oyle avec le tétracobaltate de sodium, Heck [27] observe un mélange de cétones cycliques saturées et insaturées à cinq et six chaînons. La formation de ce mélange résulte d'une décomposition spontanée à température ambiante des produits d'acylation du cobalt. Le mode de formation de ces composés ne semble par avoir été définitivement établi. L'hydrure de cobalt tétracarbonyl n'avait par été considéré initialement comme un intermédiaire réactionnel possible [27], cette position a été révisée par la suite [28].

Avec le dianion, l'avancement de la réaction est suivi en infra-rouge par le développement d'une bande à 1700 cm⁻¹ qui est attribuée à la fonction cétone du produit cyclisé.

Dans tous les cas l'absence de cétone libre dans le milieu est vérifiée par analyse cpv du mélange réactionnel avant la protonation. Celle-ci s'effectue rapidement à température ambiante par l'acide acétique.

D'après les données du Tableau 4, on remarque le ralentissement important apporté à la réaction par la substitution de la double liaison par un groupe méthyle ou méthylène. Cette substitution ne doit pas affecter le carbone terminal de l'oléfine, la cyclisation n'ayant plus lieu.

En outre cette cyclisation n'est obtenue qu'avec des longueurs de chaîne telles que la double liaison se retrouve initialement en position 3 ou 4 par rapport au métal dans le complexe η^1 -alkyle (X) qui est vraisemblablement le premier intermédiaire réactionnel [3].



On peut supposer que la cyclisation intervient au niveau de l'intermédiaire XI sur la base des résultats obtenus en série homoallénique. L'examen de modèles

moléculaires montre qu'un arrangement pratiquement coplanaire peut être atteint pour l'ensemble (double liaison, liaison fer—acyle) que la cyclisation soit orientée vers un cycle en C(5) ou C(6). Par contre, dans le cas où $n = 2$, on constate à nouveau [1] qu'un tel arrangement est peu probable.

L'influence, sur le cours de la réaction, de la substitution de la double liaison par un groupe méthyle ou méthylène pourrait être due à la combinaison d'effets stériques et électroniques contribuant à déstabiliser le complexe XI. Il a été montré que l'augmentation du nombre de substituants alkyles d'une double liaison diminue la stabilité thermodynamique du complexe η^2 -oléfinique [29,30]. Dans le cas des complexes des types (oléfine)Fe(CO)₄ et (oléfine)Ni(phosphine)₂, où le métal est au nombre d'oxydation formel zéro, cet effet est principalement d'origine électronique. La stabilité des complexes augmente avec la force de la liaison π en retour métal—oléfine qui est d'autant plus favorisée que les substituants sont électroattracteurs [30—34].

Dans l'intermédiaire XI dont le nombre d'oxydation formel est nul et qui porte en outre une charge négative entière, un des facteurs principaux de stabilisation doit être l'aptitude du métal à redistribuer de la densité électronique sur la double liaison. Cette tendance d'un atome de fer, dans un complexe anionique, à redistribuer des électrons sur le coordinat organique se manifeste clairement dans l'intermédiaire III formé en série allénique.

Suivant ce modèle mettant l'accent sur les effets électroniques des substituants, on en déduit que l'introduction d'un groupe alkyle sur la double liaison diminue sa capacité π -acceptrice, donc la stabilité du complexe η^1 -acyle- η^2 -oléfinique et donc sa concentration. On observe effectivement un ralentissement très net de la réaction dans les cas où il y a encore cyclisation.

Par contre la substitution d'un groupe électroattracteur ne devrait pas empêcher la cyclisation mais au contraire la favoriser. Cette conclusion serait en parfait accord avec la très récente publication [11] de la cyclisation (en C(5) cette fois) d'un halogénure δ -oléfinique substitué en position 5 par un groupe cyano ou éthoxycarbonyl, réaction qui constitue en outre un excellent exemple d'application de cette nouvelle méthode de cyclisation à la synthèse de cycles polyfonctionnalisés.

Pour sélectionner les substituants de la double liaison les plus propices à une cyclisation, l'interprétation précédente suggère d'utiliser comme guide les séquences quantitatives de stabilité des complexes η^2 -oléfinique établies récemment [30]. Cette étude est en cours.

La nature du ou des produits de cyclisation avant la protonation demeure inconnue. On remarque que les produits XII et/ou XIII formés en supposant que la cyclisation intervient au niveau d'un complexe monométallique sont coordinativement insaturés puisque d'après les résultats infra-rouges le groupe cétonc n'est pas coordonné. Il est raisonnable de penser que les produits réels comportant le coordinat cyclique ne peuvent être représentés par XII et/ou XIII et qu'ils pourraient être de nature polymétalliques. De ce fait en l'absence d'informations supplémentaires, il paraît vain de considérer la nature de l'étape de terminaison associée à la protonation de ces intermédiaires.

Partie expérimentale

Les réactions sont effectuées sous argon et suivies par infra-rouge. La détermination du rendement par chromatographie en phase vapeur se fait sur colonne Carbowax (chromosorb W HMDS 6080), DEGS ou SE 30, par la méthode de l'étalon interne (décanal, ou par étalonnage avec des solutions de concentrations connues en cétones authentiques). Les produits isolés ont été identifiés par comparaison de la CPV, de la RMN et du spectre de masse avec ceux de l'échantillon authentique. La technique du couplage CPV, spectrographie de masse a été aussi utilisée. Le THF est distillé sur LiAlH_4 sous azote peu avant son utilisation.

Synthèses de la méthyl-2-cyclopentène-2-one (IV) utilisant le tétracarbonyl ferrate de sodium

(a) *Méthode à l'amalgame* [12]. La réaction est effectuée dans un ballon à amalgame. Le fer pentacarbonyle (2.84 g, 1.46×10^{-2} mol) est ajouté lentement à l'aide d'une seringue à un amalgame de sodium à 0.5% (0.65 g de sodium, 130 g de mercure) dans 60 ml de tétrahydrofuranne. Un précipité blanc de tétracarbonyl ferrate de sodium se forme immédiatement. La solution est légèrement colorée en orange (en présence d'une très faible quantité d'oxygène la solution se colore instantanément en rouge). Après 1 h d'agitation vigoureuse, l'amalgame est soutiré et le bromo-5 pentadiène-1,2 (1.1×10^{-2} mol, dans 10 ml de THF) ajouté lentement. Le mélange réactionnel prend une couleur brun rouge. Il est agité 2 h et filtré sur célite avant l'addition de 2 ml d'acide acétique. Puis la solution est traitée par 100 ml d'eau, extraite au pentane, et séchée sur sulfate de magnésium. Elle est ensuite concentrée et le dosage CPV effectué sur cette solution brute. Rendement CPV 30%.

Après évaporation du solvant le résidu est distillé sous 10^{-4} mmHg à 50°C , pour donner 210 mg de cétone IV (rdt. 20%). (La cétone semble accrochée aux produits métalliques de décomposition et est difficile à séparer.)

(b) *Utilisation de $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+ , 1,5-dioxanne*. 4.90 g (1.40×10^{-2} mol) de tétracarbonyl ferrate de sodium, préparé à l'avance et stocké sous argon, sont introduits dans un schlenk et solubilisés dans 200 ml de THF. 1.80 g (1.22×10^{-2} mol) de bromo-5 pentadiène-1,2 en solution dans 20 ml de THF sont additionnés très rapidement. La solution de ferrate dans le THF est blanche et devient rouge après introduction du dérivé bromé. La quantité stoechiométrique d'acide acétique est ensuite ajoutée.

Le dosage de la méthyl-2 cyclopentène-2 one dans le milieu réactionnel indique un rendement de 42%.

La méthyl-2 cyclopentène-2 one est isolée par une série de fractionnements. Le THF est distillé sous pression atmosphérique. Un chauffage à 100°C sous 10^{-2} mmHg permet de séparer la méthyl-2 cyclopentène-2 one avec le dioxanne, des résidus métalliques. Un fractionnement à température ambiante sous 30 mmHg permet de séparer la méthyl-2 cyclopentène-2 one du dioxanne. Après distillation sous 10 mmHg à température ambiante la méthyl-2 cyclopentène-2 one est obtenue pure; rdt. 247 mg, 21%.

(c) *Méthode à l'amalgame, en présence de triphénylphosphine*. L'anion I est préparé par la méthode a (1.16 g, 5.9×10^{-3} mol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 0.87 g, $5.9 \times$

10^{-3} mol de bromo-5 pentadiène-1,2). La solution est alors traitée par un excès de triphénylphosphine (4.11 g, 15.7×10^{-3} mol) et chauffée à 55°C pendant 17 h. La quantité stoechiométrique d'acide acétique est additionnée à chaud et la solution devient orangée. Le chauffage est poursuivi pendant 3 h.

L'excès de triphénylphosphine est ensuite éliminé par adjonction d'iodure de méthyle (2.11 g 1.5×10^{-3} mol). Un solide blanc précipite. Il est filtré et identifié comme $\text{PPh}_3\text{CH}_3^+ \text{I}^-$. La solution est ensuite traitée de façon à identifier les différents constituants du mélange réactionnel.

Le tétrahydrofurane est distillé à température ambiante sous pression réduite. Le résidu est extrait au pentane. Un solide rouge est isolé par cristallisation fractionnée, de la solution de pentane. Il est sublimé à 180°C avec décomposition partielle sous 10^{-2} mmHg, et le produit obtenu identifié comme étant $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$.

La méthyl-2 cyclopentène-2 one est dosée dans la solution de pentane (rdt. 30%).

Le résidu de l'extraction au pentane est extrait par le benzène. Après concentration et traitement au pentane de la solution benzénique un solide cristallise, identifié comme étant $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$: rdt. 5%, 0.12 g; IR (CHCl_3): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2050, 1975, 1940 cm^{-1} [35]. $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$: rdt. 26%; 1.04 g; IR (CHCl_3): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1885 cm^{-1} [35].

Essais d'alkylation de l'intermédiaire III

Iodure de méthyle. 1. L'anion III est préparé suivant la méthode a (2.64 g de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 1.35×10^{-2} mol; 1.48 g de bromo-5 pentadiène-1,2: 10^{-2} mol). Après addition rapide de 8.5 g (6×10^{-2} mol) d'iodure de méthyle la solution devient brune, il se forme de l'acétone avec le ferrate en excès. Après trois jours à température ambiante (ou 16 h à 40°C) la réaction est terminée. (Disparition des bandes de l'anion, apparition de bandes de fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2400, 2000, 1970, 1900 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710 cm^{-1} .) L'analyse CPV du mélange réactionnel montre la présence de méthyl-2-cyclopentène-2 one (seule cétone cyclique). Après filtration, évaporation du solvant et distillation du résidu on obtient 190 mg de cétone IV (rdt. 20%).

2. Dans un deuxième série d'essais le dianion est préparé suivant la méthode b. (3.95 g $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Na}_2$ 1.5 dioxanne: 1.14×10^{-2} mol; 150 ml THF; 1.46 g; 10^{-2} mol bromo-5 pentadiène-1,2.)

Un excès d'iodure de méthyle (3.64 g, 2.56×10^{-2} mol) est ajouté et le mélange réactionnel agité 6 jours à température ambiante. Dosage CPV du mélange: rdt. 38% en IV. La solution est alors filtrée et la méthyl-2 cyclopentène-2 one est isolée selon le mode opératoire précédemment décrit: rdt. 16%, 157 mg.

Iodure de méthyle perdeutéié. Même mode opératoire que l'expérience précédente. La méthyl-2 cyclopentène-2 one non deutériée est isolée avec un rendement de 13%. L'absence d'incorporation de deutérium est vérifiée par RMN et spectrométrie de masse.

Les essais d'alkylation avec d'autres halogénures ont été effectués de la même manière.

Tricarbonyl η^4 -1,2,5[(triméthylsilyloxy-5' cyclopentene-1')-yl]méthylfer (VII). L'anion III est préparé par réaction de 5.4×10^{-3} mol de bromo-5 penta-

diène-1,2 avec le dianion I (obtenu à partir de 6.6×10^{-3} mol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ suivant la méthode *a*) dans 60 ml de THF.

Il est ensuite additionné très lentement sur 0.82 g (7.56×10^{-3} mol) de chlorure de triméthyl silyle en solution dans 60 ml de THF. La solution devient brun jaune. La réaction est immédiate. Le THF est alors évaporé. Le résidu est une huile rouge qui est extraite au pentane. La solution d'extraction est orangée et très facilement oxydable. Après évaporation du pentane on obtient une huile qui cristallise partiellement à -80°C et qui se décompose sur colonne d'alumine. Elle est purifiée par sublimation à température ambiante sous 10^{-4} mmHg. Le solide ainsi obtenu est rouge orangé et très oxydable. rdt. 30%; 441 mg, F. $\approx 40^\circ\text{C}$ (déc.).

Coupage du produit VII par l'acide acétique. Le produit VII a été préparé selon la méthode indiquée précédemment, avec les mêmes quantités de réactif. Il est ensuite extrait au pentane, puis le pentane est évaporé et le résidu repris par 60 ml de THF, 1 ml d'acide acétique est alors ajouté à cette solution.

Le dosage par CPV de cette solution indique un rendement pratiquement quantitatif en méthyl-2 cyclopentène-2 one.

Préparation de la cyclohexanone à partir du dianion du fer tétracarbonyle et du bromo-1 pentène-4

1.5 g (7.7×10^{-3} mol) de fer pentacarbonyle sont additionnés à 100 ml de THF sur un amalgame de sodium à 1% (sodium 1.35 g; mercure 135 g). Le mélange est agité pendant 2 h; l'amalgame est soutiré et 0.410 g (2.8×10^{-3} mol) de bromo-1 pentène-4 est ajouté rapidement. Il y a changement de couleur très rapide et le mélange est agité pendant 3 h à température ambiante (la réaction étant suivie par infra-rouge, l'intensité de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ n'augmente plus après $2\frac{1}{2}$ h). 1 ml d'acide acétique est alors ajouté puis après 5 min 100 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite avec 3×30 ml de pentane; la phase organique est mise à sécher sur sulfate de magnésium. Le pentane est distillé puis la cétone (il reste du THF entraîné). Cette dernière est piquée en CPV (DEGS et SE 30), comparée avec un authentique ainsi que l'infra-rouge et le spectre de masse. Eb. $155^\circ\text{C}/760$ mmHg; rdt. 40% (CPV), 30% (produit distillé). 2-4, DNPH, Cétone, 157°C , (recristallisation dans l'éthanol à -78°C); 2-4, DNPH, authentique, 157°C , (recristallisation dans l'éthanol à -78°C). IR liq. pur; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710 cm^{-1} ; masse: m/e 55, 42, 98 (intensité 100, 65, 50).

Méthyl-3 cyclohexanone. Même mode opératoire que précédemment; le dianion du fer est préparé sur les mêmes quantités et 0.550 g (4×10^{-3} mol) de bromo-5 méthyl-2 pentène-2 est ajouté rapidement. Durée de réaction: 24 h. Eb. $169-170^\circ\text{C}/760$ mmHg; rdt. 31% (CPV), 25% (en produit distillé). IR liq. pur; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1705 cm^{-1} ; masse m/e 69, 41, 112 (intensité 100, 91, 25).

Décalones β . (a) *Préparation du méthylène-1 (p-toluènesulfonyl-2' éthyl)-2 cyclohexane.* Ce tosylate est préparé par une suite de réactions classiques. La cyclohexanone est alkylée par le bromacétate d'éthyle [36], puis suivi d'une réaction de Wittig [37]. La fonction ester est réduite en alcool avec LiAlH_4 . Le chlorure de tosyloxy en présence de pyridine conduit au tosylate attendu.

Toutes ces opérations se font avec un rendement supérieur ou égal à 70% sauf celle de Wittig (rdt. 35%).

(b) *Réaction sur le dianion du fer tétracarbonyle.* Même mode opératoire

que précédemment sur mêmes quantités: 1.47 g (5×10^{-3} mol) de tosylate E; durée de réaction 24 h. Eb. 108–112°C/15 mmHg; rdt. 61% (CPV), 50% (distillé, avec 10% de *cis*). IR Liq. pur; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715 cm^{-1} ; masse: (*m/e*) *trans* 108, 81, 55, 152 (100, 82, 80); *cis* 55, 81, 108, 152 (100, 88, 80).

Bibliographie

- 1 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 61.
- 2 J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) p. 342.
- 3 J.P. Collman, R.C. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2515.
- 4 J.P. Collman et N.W. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2689.
- 5 M.P. Cooke Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6080.
- 6 J.P. Collman, S.R. Winter et D.R. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1788.
- 7 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Collin et J. Benaïm, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C24.
- 8 R.G. Komoto, Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1974, *Diss. Abstracts, Int. B* 35 (1974) 2658B.
- 9 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C35.
- 10 M.P. Cooke Jr. et R.M. Parلمان, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6864.
- 11 M.P. Cooke Jr. et R.M. Parلمان, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5224.
- 12 M.W. Hieber et G. Braun, *Z. Naturforsch. B.*, 146 (1959) 132.
- 13 S.P. Gubin et J.K. Denisovich, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 471.
- 14 H.N.A. Al Jallo et E.S. Waight, *J. Chem. Soc. B*, (1966) 73.
- 15 D.C. Andrews et G. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 393.
- 16 R.Y. Noyori, T.N. Shimura et H. Takaya, *Chem. Commun.* (1969) 89.
- 17 K. Ehrlich et G.F. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2464.
- 18 M.J. Bennett, W.A.G. Graham, R.A. Smith et R.P. Stewart Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1684.
- 19 M.A. Nasta et A.G. McDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2449 et réf. citées.
- 20 M.R. Churchill et K. Gold, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 401; M.R. Churchill et B.G. DeBoer *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 525.
- 21 D.R. Fahey et J.E. Mahan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2501.
- 22 P.J. Krusic, P.J. Fagan et J. Sanfilippo Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 250.
- 23 L.S. Hegedus et L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 459.
- 24 A.W. Kramer, J.A. Labinger, J.S. Bradley et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7145.
- 25 J.K. Stille et K.S.Y. Lan, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 434.
- 26 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 379.
- 27 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3116.
- 28 R.F. Heck, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 10.
- 29 F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 163.
- 30 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2780.
- 31 E.K. von Gustorf, M.C. Henry et D.J. Mc Adoo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 707 (1967) 190.
- 32 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 55.
- 33 R. Fields, G.L. Godwin et R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1867.
- 34 E.O. Greaves et P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3879.
- 35 *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 186.
- 36 A. Segre, R. Viterbo et G. Parisi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1967) 3504.
- 37 R. Greenwald, M. Chaykovsky et E.J. Corey, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1128.