Journal of Organometallic Chemistry, 128 (1977) C35—C38

Preliminary communication

INSERTION D'ALLENE DANS UNE LIAISON FER—ACYLE. FORMATION DE CETONES α,β-INSATUREES A PARTIR DU TETRACARBONYL FERRATE DE SODIUM

A. GUINOT, P. CADIOT et J.L. ROUSTAN*

Laboratoire de recherches de chimie organique de l'E.N.S.C.P., E.R.A. 390, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Cedex Paris 05 (France)

(Reçu le 4 janvier 1977)

Summary

Disodium tetracarbonylferrate(–II) reacts with alkyl bromides and allene to yield α,β-unsaturated ketones. It is suggested that the reaction proceeds through insertion of "allene" into an iron—acyl bond to yield an anionic intermediate which gives a π-heterobutadiene complex after protonation. Oxydation with trimethylamine oxide ultimately yields the ketone.

Le tetracarbonyl ferrate de sodium $Fe(CO)_4^{2-}$, $2Na^+$ (réactif de Collman) est un réactif stoechiométrique qui permet l'accès à diverses fonctions carbonylées [1, 2].

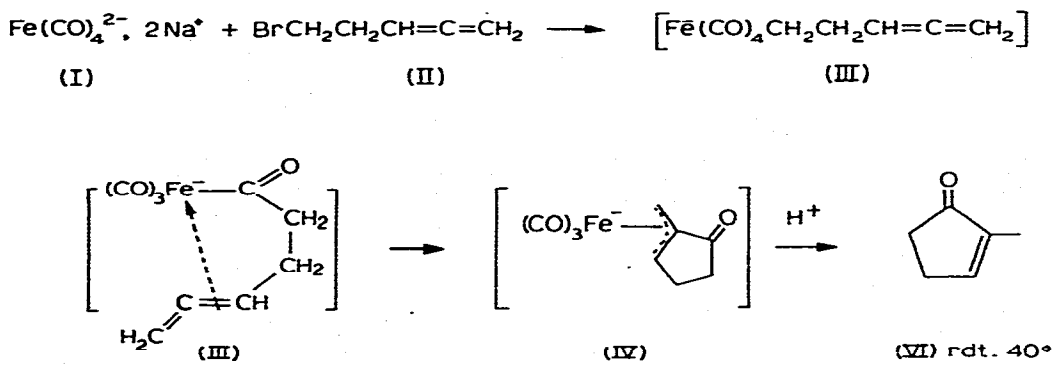
Il a été montré au laboratoire [3] que certains halogénures oléfiniques ou β-alléniques pouvaient être cyclisés en cétones cycliques saturées ou insaturées. Cette réaction a été étendue à la cyclisation d'halogénures β-oléfiniques [1, 4]. L'utilisation d'une forme plus soluble du réactif a permis en outre, dans certains cas, une augmentation substantielle des rendements**.

Ces réactions de cyclisation (réaction 1 par exemple, conduisant à la formation de méthyl-2 cyclopentène-2 one)*** correspondent au cas intramoléculaire de l'insertion d'une insaturation dans une liaison fer—acyle d'un complexe σ-acyle tel que III engendré par la réaction du réactif I avec un halogénure organique II.

*Présente adresse: University of Ottawa, Department of Chemistry, Ottawa K1N 6N5, Ontario (Canada).

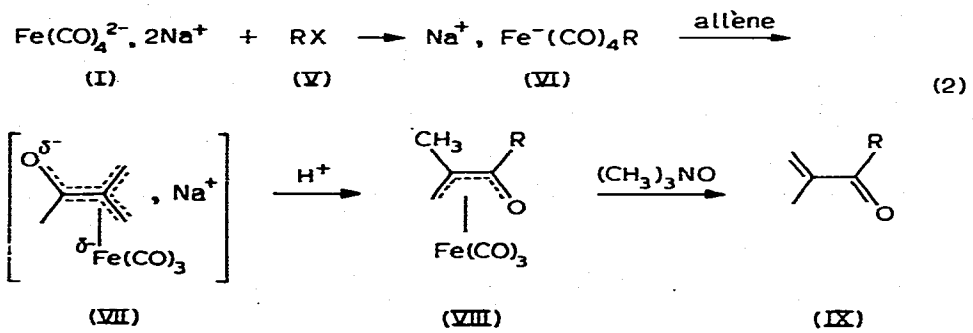
**L'utilisation de $Fe(CO)_4^{2-}$, $2Na^+$, 1,5 dioxane (commercialisé par Ventron) permet d'obtenir la cyclohexanone avec un rendement de 60% [4].

***Dans cette dernière réaction l'emploi du réactif précédent ne modifie que très peu le rendement en méthyl cyclopentènone.



Ce travail méritait une généralisation mettant en jeu des ligands insaturés indépendants, ce qui représente l'équivalent intermoléculaire de ce type de réaction et élargit la gamme des fonctions accessibles par le réactif I*. Ce premier article a pour objet l'insertion d'allène dans la liaison fer—acyle et notre attention a été accordée en priorité à la cétone α,β-éthylénique finale.

Un complexe σ-alkyle VI est formé "in situ" en solution dans le THF suivant la méthode désormais classique [1] de la réaction du réactif I avec un halogénure organique saturé V (réaction 2).



En présence d'allène (introduit préalablement à la condensation I + V) il se forme un complexe VII dont la structure n'est pas encore déterminée. Sur la base des données IR: (ν(C≡O): 1980 et 1890 cm^{-1} et ν(C=O): 1560 cm^{-1}, solvant THF) la représentation suivant VII est toutefois suggérée. Par protonation il se forme quantitativement un complexe π-hétéro butadiénique VIII (ν(C≡O): 2070, 2010, 1985 cm^{-1}; solvant hexane) (cf. [7,8]). Avec R = C_2H_5 (voir Tableau 2 pour le spectre RMN). L'oxydation de VIII dans le benzène à reflux avec $(CH_3)_3NO$ [9] libère la cétone α,β-insaturée de son site de complexation.

Les principaux résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

*L'équivalent intermoléculaire de l'insertion d'une "double liaison" a été publié récemment [6].

TABLEAU 1

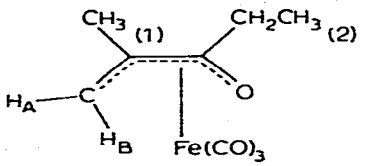
DONNEES SPECTRALES ET RENDEMENTS DES COMPOSES IX $RC(=O)C(CH_3)=CH_2$ [a]

R	Rdt.[b] (%)	IR[c] $\nu(C=O)$ (cm^{-1})	IR[c] $\nu(C=C)$ (cm^{-1})	UV[d] λ_{max}
C_2H_5Br	30	1680	1630	220[e]
$n\text{-}C_3H_7I$	30	1680	1630	222[e]
$n\text{-}C_4H_9Br$	62	1680	1630	227[e]
$n\text{-}C_5H_{11}Br$	55	1680	1630	224[e]
$n\text{-}C_6H_{13}Br$	50	1680	1630	232[f]

[a]Les produits sont caractérisés par leurs spectres IR, UV, RMN et masse. [b]Rendement en produit isolé. [c]Liquide pur. [d]Les cétones ont un ϵ de l'ordre de 6000. [e]Solvant éthanol. [f]Solvant cyclohexane.

TABLEAU 2

SPECTRE RMN DU COMPOSE VIII[a]



$\delta(CH_3(1))$[b] (ppm)	$\delta(CH_3(2))$ (ppm)	$\delta(CH_2)$ (ppm)	$\delta(H_A)$[b] (ppm)	$\delta(H_B)$[b] (ppm)	$J(CH_3(2)\text{-}CH_2)$ (Hz)
2.28	1.18	2.84	2.08	1.30	7.5

[a]VARIAN A-60. Solvant CCl_4, TMS référence interne (δ: ppm, J: Hz). [b]Singulet large.

La préparation de la cétone est réalisée selon le mode opératoire général suivant, effectué sous atmosphère inerte (Argon). Dans 100 cm^3 de THF (distillé sur benzophénone-sodium) contenant 10^{-2} mole de $Fe(CO)_4^{2-}$, $2Na^+$ sont dissous 4×10^{-2} mole d'allène gazeux à 0°C. A cette température 10^{-2} mole d'halogénure organique en solution dans 20 cm^3 de THF sont additionné goutte à goutte. A la fin de l'introduction le mélange réactionnel est agité 1 h à température ambiante puis traité par la quantité stoechiométrique d'acide acétique en solution dans 10 cm^3 de THF. Après filtration et évaporation du solvant le résidu est repris par 100 cm^3 de benzène anhydre et chauffé à reflux avec 6 g (8×10^{-2} mole) de $(CH_3)_3NO$ durant 15 heures. Après filtration et distillation du solvant, la cétone est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant: pentane, 60%/CH_2Cl_2, 40%).

Les diverses étapes de la réaction sont suivies par spectroscopie infra-rouge.

L'extension de cette réaction à des composés alléniques substitués et acétyléniques* est actuellement en cours ainsi que l'étude des mécanismes relatifs aux diverses étapes réactionnelles.

*La réaction effectuée dans des conditions analogues avec le propyne et $C_5H_{11}Br$ a donné naissance à la cétone α,β-insaturée $C_5H_{11}C(=O)C(CH_3)=CH_2$. Cependant la réaction se fait beaucoup plus lentement qu'avec l'allène.

Bibliographie

1 J.P. Collman, Acc. Chem. Res., 8 (1975) 342.
2 Y. Watanabe, M. Yamashita, T.A. Mitsudo, M. Igami et Y. Takegami, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975) 2490.
3 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Collin et J. Benaim, J. Organometal. Chem., 51 (1973) C24.
4 R.G. Komoto, Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1974.
5 J. Collin, résultat non-publié.
6 M.P. Cooke et R.M. Parlman, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6863.
7 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 329.
8 A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2031.
9 Y. Shvo et E. Hazum, Chem. Commun., (1974) 336.

Erratum

J. Organometal. Chem., Vol. 120, No. 1 (October 26th, 1976)

Page 94, the last line should read:

$$K = (k_1 k_2 / k_{-1} k_{-2}) = k_1 / k_{-2} \qquad (11)$$