

Preliminary communication

ANALYSE STRUCTURALE DU PHENYL PYRUVATE D'ETHYLE OBTENU SOUS FORME ENOLIQUE PAR ACTIVATION BENZYLIQUE A L'AIDE DE L'ENTITE $\text{Cr}(\text{CO})_3$

JEAN-FRANÇOIS HALET, JEAN-YVES SAILLARD,

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, L.A. 254, Université de Rennes I, 35042 Rennes-Cédex (France)

BERTRAND CARO, JEAN-YVES LE BIHAN,

I. U. T. de Lannion, Route de Perros-Guirec, 22302 Lannion (France)

SIDEN TOP et GERARD JAOUEN

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11 Rue Pierre-et-Marie Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

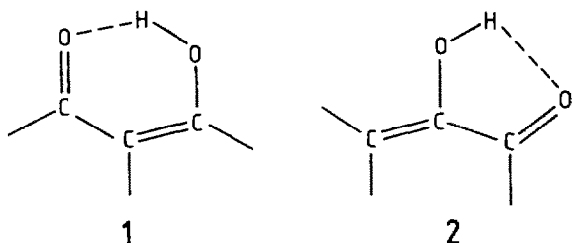
(Reçu le 31 janvier 1984)

Summary

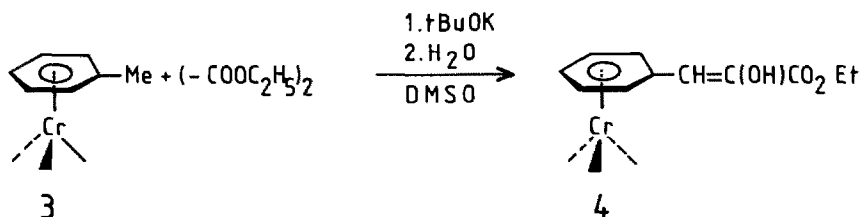
Activation of aromatic rings by $\text{Cr}(\text{CO})_3$ units allows direct synthesis of ethyl phenylpyruvate tricarbonylchromium and an X-ray structural analysis proves that the enolic form is isolated.

La méthode de modification d'un aromatique par l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se popularise parmi les stratégies nouvelles de la synthèse organique [1]. En particulier ce groupe organométallique accroît l'acidité cinétique des positions benzyliques [2], mais les exemples de fonctionnalisation par ce procédé restent encore relativement limités [3]. Une autre application peu usitée de ce marquage consiste à profiter de la nature cristalline de la plupart des composés de cette série pour réaliser une analyse structurale aux rayons X, impossible lorsque les ligands libres sont liquides aux températures usuelles. En effet il y a peu de différences entre les géométries d'un arène complexé et d'un arène libre; celles-ci sont d'ailleurs bien comprises [11]. Nous présentons ici la conjonction de ces deux aspects par synthèse directe d'un ligand énolique de type phényle pyruvate d'intérêt biologique [4] associée à sa caractérisation structurale. Seule la présence du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ autorise l'accès à ce résultat. Parmi les structures énoliques, encore peu nombreuses [5], celle figurant ici présente la particularité de ne pas faire intervenir un pseudocycle à six centres (1), mais au contraire une entité

telle que 2, géométriquement moins favorable à la formation de fortes liaisons hydrogène.



La réaction de *t*-BuOK avec le toluène $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3), en présence d'un équivalent d'oxalate d'éthyle à 25°C dans le DMSO sous azote forme, après hydrolyse, l'énol stable, 4, avec de bons rendements (78%). (4: F 109°C, IR(CCl_4) $\nu(\text{OH})$ 3455 cm^{-1} , ^1H RMN (CDCl_3) $\delta(\text{O}-\text{H})$ 6.62 ppm (Schéma 1)). Le ligand libre, le phényle pyruvate d'éthyle, a été préparé par des techniques conventionnelles au début du siècle [6]. Selon les conditions opératoires, on isole des produits huileux, pâteux, voire même solides à la température de la pièce.



SCHEMA 1

Un monocristal du composé 4, de couleur orange, a été analysé par diffraction X^* . Une vue de la molécule en projection sur le plan de l'arène est représentée Fig. 1. Une liste de distances et angles de valence caractéristiques y a été ajoutée. La forme énolique est caractérisée sans ambiguïté: une double liaison, $\text{C}(10)-\text{C}(11)$ (1.333(4) Å) et une simple liaison, $\text{C}(11)-\text{O}(4)$, (1.354(4) Å). Les groupes les plus encombrants, ester et phényle chrome tricarbonyl sont situés en *trans* l'un par rapport à l'autre. De plus, l'atome d'hydrogène de la fonction énolique, $\text{H}(41)$, a pu être localisé par Fourier différence ($\text{O}(4)-\text{H}(41)$ 0.88 Å, $\text{C}(11)-\text{O}(4)-\text{H}(41)$ 108°). La distance entre l'hydrogène énolique, $\text{H}(41)$, et l'oxygène cétonique, $\text{O}(5)$, de 2.22 Å suggère une faible interaction liante entre ces deux atomes. Cette interaction n'est pas comparable avec les fortes liaisons hydrogène intramoléculaires observées dans les énols qui présentent un pseudocycle à six centres, 1 [5a-d]. D'autre part, des "contacts" $\text{O}(5)\dots\text{H}(41)$ intermoléculaires (2.10 Å) confèrent à la structure cristalline de 4 un certain "caractère de dimérisation" (cf. Fig. 2).

*Données radiocristallographiques. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cr}$, $M = 328.2$, triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ avec a 8.125(6), b 9.300(8), c 10.368(7) Å, α 108.27(4), β 104.18(4), γ 87.66(5)° et $Z = 2$. L'enregistrement a été effectué sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. La structure a été résolue par méthode de Patterson et Fourier différence, affinée par méthode de moindres carrés sur la base de 1765 réflexions indépendantes telles que $I > 3(I)$ jusqu'aux valeurs de $R = 0.038$ et $R' = 0.045$.

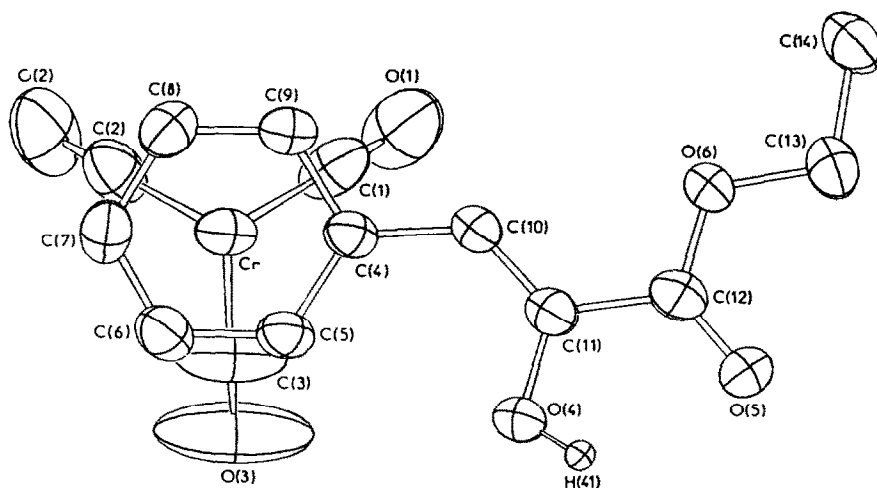


Fig. 1. Structure moléculaire de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{Et})]$ (4). Longueurs de liaison: C(4)—C(10) 1.460(4); C(10)—C(11) 1.333(4); C(11)—O(4) 1.354(3); C(11)—C(12) 1.480(4); C(12)—O(5) 1.207(3); C(12)—O(6) 1.339(4); O(4)—H(4) 0.88; O(5)...H(4) 2.10; Carène—Carène (moy.) 1.404; Cr—Carène (moy.) 2.215 Å. Angles de valence: C(4)—C(10)—C(11) 128.3(3); C(10)—C(11)—O(4) 123.4(3); C(10)—C(11)—C(12) 123.2(3); C(11)—O(4)—H(4) 107.7(2)°.

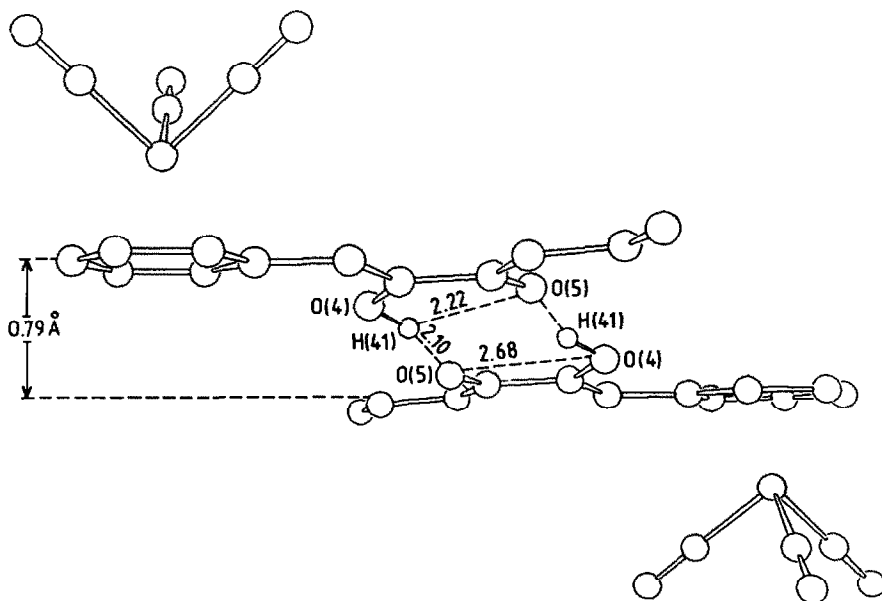


Fig. 2. Association bimoléculaire observée dans le solide.

La conjugaison entre le cycle arénique complexé et son substituant est mise en évidence par les courtes distances C(4)—C(10) et C(11)—C(12) et par la quasi-planéité de la partie organique de la molécule (cf. Fig. 1).

La conformation décalée adoptée par 4 est inhabituelle chez les composés arène monosubstitué- $\text{Cr}(\text{CO})_3$, ne présentant pas de contraintes stériques [7].

La stabilité d'un énol relativement à celle de son isomère cétonique peut être favorisée par des facteurs soit d'origine électronique, soit d'origine stérique [8,9] ou par la présence de fortes liaisons hydrogène. La distance O(5)...H(41) observée ainsi que l'inexistence de contraintes stériques particulières permettent de penser à une prédominance des facteurs électroniques.

Pour évaluer la stabilisation éventuelle de 4 par conjugaison, nous avons entrepris des calculs théoriques à l'aide de la méthode Hückel étendue [10]. Selon nos premiers résultats, la stabilité du système est favorisée par la présence du groupement phényle et surtout celle de la fonction ester.

Des études expérimentales et théoriques sont en cours pour préciser le rôle joué par la greffon Cr(CO)₃.

Bibliographie

- 1 S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: application to Organic Synthesis*, Pergamon Press, London, 1982.
- 2 G. Simonneaux, G. Jaouen et R. Dabard, *Tetrahedron*, **36** (1980) 893.
- 3 (a) G. Jaouen et A. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3547; (b) S. Top, G. Jaouen et M.J. McGlinchey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 643; (c) J. Brocard, J. Lebibi et D. Couturier, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1982) 357.
- 4 S. Lindstedt et M. Rundgren, *Biochem. Biophys. Acta*, **66** (1982) 704; *J. Biol. Chem.*, **257** (1982) 11922.
- 5 (a) L. Norakov-Lauritsen, L. Carlsen et F. Duus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 496; (b) A. Camerman, D. Mastropaolo et N. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1584; (c) L.F. Power, K.E. Turner et F.H. Moore, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1976) 249; (d) W. Winter, K.P. Zeller et S. Berger, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem. Org. Chem.*, (1979) 1606; (e) J.F. McGarrity, A. Cretton, A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach et H.D. Flack, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 426.
- 6 (a) J. Bougault, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **162** (1916) 760; (b) R. Hemmerle, *ibid.*, **162** (1916) 758; (c) H. Gault et R. Weick, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **31** (1922) 867.
- 7 Il n'existe, à notre connaissance qu'un seul autre exemple: Y. Dussausoy, J. Protas, J. Besançon et J. Tiroufflet, *C.R. Hebd. Seance Acad. Sci. Ser. C*, **270** (1970) 1792.
- 8 M.J. Ballard, W.J. Bouma, L. Radom et M.A. Vincent, *Aust. J. Chem.*, **32** (1979) 1401.
- 9 H. Hart, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 515.
- 10 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397; R. Hoffmann et W.N. Lipscomb, *ibid.*, **36** (1962) 2179; **37** (1962) 2872.
- 11 E.L. Muettterties, J.R. Bleeke et E.J. Wucherer, *Chem. Rev.*, **82** (1982) 499.