

FONCTIONNALISATION BENZYLIQUE EN SÉRIE ARÈNE CHROME TRICARBONYLE. CONTRÔLE ÉLECTRONIQUE DE LA RÉGIOSPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION

J. BROCARD* et J. LEBIBI

Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (France)

(Reçu le 10 juillet 1986)

Summary

The regioselectivity of the benzylic functional group of arenetricarbonylchromium cannot be explained by preferential attack at the carbon which is eclipsed by the chromium–carbonyl bond. Electronic effects in directing the regioselectivity of benzylic attack was found to predominate.

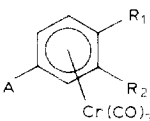
Résumé

La régiospécificité de l'attaque des positions benzyliques des arènes chrome tricarbonyle ne peut être expliquée par une plus grande réactivité de la position éclipsée par une liaison métal carbonyle dans le conformère privilégié. Contrairement aux additions sur le noyau, pour lesquelles l'effet conformationnel est prépondérant, la réactivité des positions benzyliques est contrôlée par les effets électroniques des substituants.

La corrélation entre le site d'addition électrophile ou nucléophile et la conformation privilégiée d'un arène chrome tricarbonyle a été l'objet de plusieurs études. Dès 1966 Jackson et coll. ont mis en évidence la prépondérance de la position du trépied sur l'effet électronique pour l'orientation des acylations [1,2]. Une relation entre la préférence conformationnelle du complexe et le site d'attaque nucléophile a été ensuite établie et vérifiée par Solladie–Cavallo dans le cas des arènes chrome tricarbonyle mono substitués [3,4]. Les idées développées dans réf. 1–4 sur l'existence de conformations privilégiées des benzènes chrome tricarbonyle monosubstitués et le caractère électrophile des sites décalés et nucléophile des sites éclipsés par une liaison Cr–CO, ont trouvé confirmation dans l'étude théorique d'Albright [5]. Rose et coll. [6] ont vérifié expérimentalement ces calculs par attaque d'une molécule encombrée par le nucléophile $^-CH(CH_3)CN$ puis effectué une étude spectroscopique et théorique de ces réactions [7]. Une seconde vérification a été effectuée par Jackson, Semmelhack et coll. [8].

TABLEAU 1

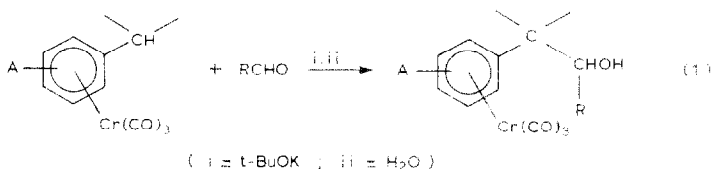
RELATION ENTRE LE RENDEMENT DE LA CONDENSATION DES ARÈNES CHROME TRICARBONYLE ET LA FRACTION MOLAIRES DE MÉTHYLE ÉCLIPSÉ

Complexe 1	1a	1b	1c	1d
	A = OCH ₃ R ¹ = H; R ² = CH ₃	A = CO ₂ -t-Bu R ¹ = CH ₃ ; R ² = H	A = CO ₂ -t-Bu R ¹ = H; R ² = CH ₃	A = OCH ₃ R ¹ = CH ₃ ; R ² = H
X _E	0.90	0.73	0.55	0.34
Rdt (%) ^a	63	40	20	10

^a Rendement global prenant en compte tous les produits de condensation.

Il faut cependant souligner la complexité du sujet. Semmelhack et coll. [9] ont montré que lorsque le nucléophile est un anion de dithiane, le contrôle n'est plus un contrôle de charge mais un contrôle orbitalaire. Dans le cas des anions de dithiane la conformation du trépied n'intervient donc plus. D'autre part cette conformation peut être l'inverse de celle attendue dans le cas des benchrotènes très encombrés tel le triméthyl silyl-3 vératrole chrome tricarbonyle [10]. Récemment Rose et coll. [10] ont constaté l'existence d'une relation entre la régiosélectivité de l'attaque par les carbanions et le blindage de complexation.

Dans ce mémoire, nous étudions l'influence relative des effets conformationnels et électroniques sur la réactivité des sites benzyliques de l'arène chrome tricarbonyle (éq. 1).



Les résultats de l'étude conformationnelle des toluènes chrome tricarbonyle substitués **1a**, **1b**, **1c**, **1d** [11] et le rendement de leur condensation avec le formaldéhyde [12,13] sont reportés dans le Tableau 1.

Les données du Tableau 1 montrent une coïncidence entre la proportion de méthyle éclipsé et la réactivité du complexe (*x*). Cependant, dans ces molécules, les effets donneurs du OCH₃ et attracteurs du CO₂-t-Bu qui renforcent la mobilité des hydrogènes benzyliques respectivement en *mé*ta et en *para*, coïncident avec l'effet conformationnel.

Ces complexes ne permettant pas de déterminer le facteur prépondérant, nous avons comparé des alkyls benzènes chrome tricarbonyle présentant des effets électroniques faibles presque identiques, ou semblables, mais des proportions de CH₃ éclipsé différentes. On constate que le *para* et le *mé*ta xylène chrome tricarbonyle **1e** et **1f**, qui présentent des méthyles faiblement donneurs mais une importante différence conformationnelle, réagissent sur le benzaldéhyde de façon identique (Tableau 2).

TABLEAU 2

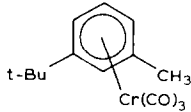
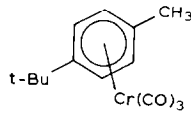
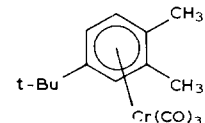
RÉACTION DES *mé*ta ET *para* XYLÈNES CHROME TRICARBONYLE AVEC LE BENZALDÉHYDE ^a

Complex 1	X_E	Rendement en monoalcool	Rendement en diol
1e A = CH ₃ R ¹ = CH ₃ ; R ² = H	0.50	2e A = CH ₃ R ¹ = H; R ² = CH ₂ CHPhOH (16%)	3e A = CH ₂ CHPhOH R ¹ = H; R ² = CH ₂ CHPhOH (25%)
1f A = CH ₃ R ¹ = H; R ² = CH ₃	0.79 ^b	2f A = CH ₃ R ¹ = CH ₂ CHPhOH; R ² = H (20%)	3f A = CH ₂ CHPhOH R ¹ = CH ₂ CHPhOH; R ² = H (25%)

^a Réaction d'une mole de complexe sur une mole d'aldéhyde. ^b Voir partie expérimentale.

TABLEAU 3

RÉACTION DES COMPLEXES MÉTHYL(S) *t*-BUTYL BENZÈNE CHROME TRICARBONYLE AVEC LE FORMALDÉHYDE ET LE BENZALDÉHYDE

Complexe 1 A = C(CH ₃) ₃	X_E	Monoalcool	Dialcool
1g R ¹ = H; R ² = CH ₃ 	0.53 ^a	2g R ¹ = H; R ² = CH ₂ CH ₂ OH (40%) 2'g R ¹ = H; R ² = CH ₂ CHOH 52%	3g R ¹ = H; R ² = CH(CH ₂ OH) ₂ (16%)
1h R ¹ = CH ₃ ; R ² = H 	0.81 ^b	2h R ¹ = CH ₂ CH ₂ OH; R ² = H (40%) 2'h R ¹ = CH ₂ CHPhOH; R ² = H 49%	3h R ¹ = CH(CH ₂ OH) ₂ ; R ² = H (12%)
1i R ¹ = R ² = CH ₃ 	0.65 ^c	2i ^c R ¹ = CH ₃ ; R ² = CH ₂ CHPhOH (19%) 2'i R ¹ = CH ₂ CHPhOH; R ² = CH ₃ (19%)	3i R ¹ = CH ₂ CHPhOH R ² = CH ₂ CHPhOH (17%)

^a Voir partie expérimentale. ^b Calculé sur le conformère dont le méthyle en *para* du *t*-Bu est éclipsé.

^c La détermination de la structure des alcools **2i** et **2'i** à partir des données spectroscopiques est délicate. Elle est obtenue par synthèse univoque du ligand libre.

Les complexes mono et diméthyl t-butyl benzène chrome tricarbonyle **1g**, **1h**, **1i** (Tableau 3) où la position du trépied est influencée par l'encombrement stérique confirment les résultats précédents. Ainsi **1h**, dont le conformère prépondérant éclipe le méthyle n'est pas plus réactif vis-à-vis du formaldéhyde ou du benzaldéhyde que **1g** qui ne privilégie aucun conformère.

La régiosélectivité d'attaque du complexe **1i**, dont les effets des deux méthyles se compensent, est uniquement conduite par le groupement t-Bu. On constate que le CH₃ en *para* du t-Bu, qui est éclipsé, dans le conformère le plus abondant, est aussi réactif que le *mé*ta. La présence du diol **3i** résultant de l'attaque des deux positions benzyliques *mé*ta et *para* sur le benzaldéhyde est également à remarquer.

Contrairement aux résultats observés et calculés pour le noyau des arènes chrome tricarbonyle, la régiospécificité de l'attaque benzylique n'est pas contrôlée par la préférence conformationnelle mais par les effets électroniques. On constate que les groupements fortement électro donneurs (N(CH₃)₂; OCH₃; Cl) ou attracteurs (CO₂-t-Bu) rendent la réaction spécifique alors que les groupements alkyles, faiblement donneurs, influencent peu la sélectivité.

Il semble que l'effet fortement électro attracteur du greffon Cr(CO)₃ agisse sur l'ensemble des protons benzyliques et que la différence de mobilité des hydrogènes, induite dans le ligand libre par le substituant, subsiste dans le complexe.

La différence d'acidité des hydrogènes portés par les carbones benzyliques en 3 et 4 du diméthyl-3,4 diméthylamino benzène tricarbonyle (**1j**) est étudiée par échange isotopique (Tableau 4).

En milieu basique l'acétone-*d*₆ ne conduit à aucun échange. On constate que **1j** échange en présence d'acétone-*d*₆ et de DMSO un, deux ou trois protons, uniquement sur le méthyle en *mé*ta, alors que les 6 protons benzyliques sont échangés en totalité dans le DMSO-*d*₆: le ligand libre n'échangeant aucun proton dans ces conditions.

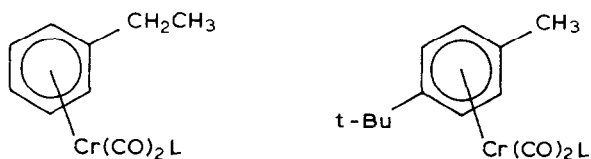
L'influence des effets électroniques sur la mobilité des protons benzyliques est également constatée lorsque l'on substitue à un groupement carbonyle un ligand d'électronégativité différente.

Le remplacement d'un CO par PPh₃ ou P(OPh)₃, de plus faible électronégativité, doit diminuer la réactivité des hydrogènes benzyliques. Par contre l'introduction d'un ligand CS doit augmenter cette réactivité.

TABLEAU 4
RÉACTION D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE DU DIMÉTHYL-3,4 DIMÉTHYL AMINO BENZÈNE CHROME TRICARBONYLE

Réactif deutérié	Produits et % d'H échangé
CD ₃ COCD ₃ ^a	aucun échange
CD ₃ COCD ₃ ^b	R ¹ = CH ₃ ; R ² = CH ₃ (14%); R ² = CH ₂ D (42%) R ² = CHD ₂ (36%) R ² = CD ₃ (8%)
CD ₃ SOCD ₃ ^c	100% d'échange A = N(CH ₃) ₂ , R ¹ = CO ₃ , R ² = CD ₃

^a En présence de t-BuOK. ^b En présence de t-BuOK et DMSO. ^c En présence de t-BuOK.



(**1k** : L = PPh₃ ;
1l : L = P(OPh)₃)

(**1m** : L = CS ;
1n : L = PPh₃ ;
1o : L = P(OPh)₃)

SCHÉMA 1. Complexes ArCr(CO)₂L.

Différents complexes arènes chrome dicarbonyle (Schéma 1) ont été condensés avec HCHO et PhCHO et leurs protons benzyliques échangés en présence de DMSO-*d*₆ (Tableau 5).

Le complexe arène chrome dicarbonylthiocarbonyle (**1m**) donne les produits de condensation **2m** et **4m** avec un rendement global (73%) supérieur à son homologue tricarbonylé (49%). Les complexes phosphorés **1k**, **1l**, **1n**, **1o** échangent leurs protons benzyliques avec le DMSO-*d*₆ en milieu basique mais ne réagissent pas avec les aldéhydes. (Comportement analogue aux protons en *para* de l'atome d'azote de **1j**).

L'examen des *pK*_a des acides complexés montre que l'introduction du greffon

TABLEAU 5
 RÉACTIONS DES COMPLEXES ARÈNES CHROME DICARBONYLE

Complexe	Rendement de la réaction avec HCHO ^a	Rendement de la réaction avec PhCHO ^a	Nombre d'hydrogène benzylique échangé avec DMSO- <i>d</i> ₆
1k	0%	0%	2
1l	0%	0%	2
1m	Résinification	 (2m , 56%)	3
		 (4m , 17%)	
1n	0%	0%	3
1o	0%	0%	3

^a Dans le DMSO en présence de t-BuOK.

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ diminue la dissociation de l'acide benzoïque et que $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$ donne un complexe d'acidité équivalente à celle du ligand arénique libre:

Acide	$\text{p}K_a$	Ref.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	5,68	14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{HCr}(\text{CO})_3$	4,77	15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{HCr}(\text{CO})_2\text{PO}_3$	6,15	16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{HCr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_2$	5,66	16

On peut donc supposer que **1k**, **1l**, **1n** et **1o** portent des hydrogènes benzyliques d'acidité thermodynamique égale ou inférieure à celle des ligands libres. Contrairement aux ligands libres, ces complexes échangent leurs protons benzyliques avec le $\text{DMSO}-d_6$ en présence de *t*-BuOK.

Une hypothèse basée sur les différences des acidités cinétique et thermodynamique peut être proposée.

Une étude comparative des acidités des arènes chrome tricarbonyle et des arènes nitrés [17] a montré que l'influence du greffon est plus importante sur l'acidité cinétique que sur l'acidité thermodynamique. Cette augmentation de l'acidité cinétique explique l'échange des hydrogènes benzyliques de **1k**, **1m**, **1n**, **1o** et des hydrogènes portés par le méthyle en 4 de **1j**.

Les complexes phosphorés portent un ligand moins attracteur qu'un carbonyle et l'augmentation de l'acidité thermodynamique est trop faible pour conduire à la condensation avec les aldéhydes.

La sélectivité du site d'échange sur **1j** par addition d'acétone- d_6 en présence de DMSO semble liée à l'acidité thermodynamique. La réaction n'a lieu qu'en présence d'un solvant plus polaire (DMSO) que l'acétone favorisant la formation du carbanion. Celui-ci est ensuite attaqué par l'acétone- d_6 .

On constate également une coïncidence entre le site d'échange par l'acétone- d_6 , en présence de DMSO, des xylènes chrome tricarbonyle substitués et leur site de condensation avec les aldéhydes [12,13].

En résumé, la complexation agit sur les acidités cinétique et thermodynamique de l'ensemble des protons benzyliques des arènes chrome tricarbonyle, à ces effets s'ajoute l'effet électronique du substituant qui stabilise, ou déstabilise, le carbanion benzylique selon leur position relative.

Une étude théorique [18] a montré une plus grande stabilisation des carbanions issus de **1a** et **1b** par rapport à ceux issus de **1c** et **1d**.

En conclusion, cette étude montre que la réactivité des carbones α des arènes chrome tricarbonyle n'est pas liée dans tous les cas à l'effet conformationnel et semble plutôt soumis à l'effet électronique. Lorsque celui-ci est important, la réaction est régiospécifique. L'effet conformationnel n'est pas prépondérant même lors de la réaction des dialkyl benchrotrènes dont les substituants ont un caractère électrodonneur faible.

Etude spectroscopique

Une relation entre la régiosélectivité et le blindage de complexation permettant la prévision du site d'attaque des hydrogènes aromatiques de l'arène chrome tricarbonyle par les α cyano carbanions, a été mise en évidence récemment [10].

TABLEAU 6

DÉPLACEMENT CHIMIQUE, BLINDAGE DE COMPLEXATION ET RENDEMENT DE CONDENSATION AVEC LES ALDÉHYDES DES TOLUÈNES CHROME TRICARBONYLE SUBSTITUÉS

Nature et position du substituant		Déplacement chimique des protons benzyliques ppm		$\Delta\delta^a$ ppm	Rdt. de condensation	Ref.
		Ligand libre	complexe			
OCH ₃	<i>mé</i> ta	2,30	2,26	0,04	63% ^b	12
OCH ₃	<i>para</i>	2,25	2,08	0,17	10% ^b	12
N(CH ₃) ₂	<i>mé</i> ta	2,31	2,24	0,07	48% ^c	19
N(CH ₃) ₂	<i>para</i>	2,25	2,07	0,18	0% ^c	19
Cl	<i>mé</i> ta	2,17	2,25	-0,08	60% ^c	19
Cl	<i>para</i>	2,31	2,10	0,21	26% ^c	19
CO ₂ -t-Bu	<i>mé</i> ta	2,37	2,23	0,14	40% ^c	13
CO ₂ -t-Bu	<i>para</i>	2,37	2,25	0,12	50% ^c	13
t-Bu	<i>mé</i> ta	2,34	2,19	0,15	52% ^c	Tabl III
t-Bu	<i>para</i>	2,28	2,18	0,10	49% ^c	Tabl III

^a $\Delta\delta = \delta$ ligand libre - δ complexe. ^b Condensation en milieu basique avec HCHO. ^c Condensation en milieu basique avec PhCHO.

L'existence d'une relation analogue entre la réactivité des toluènes chrome tricarbonyle substitués, ou la régiospécificité de la condensation des xylènes chrome tricarbonyle substitués, et le blindage de complexation ($\Delta\delta$) des hydrogènes benzyliques a été envisagée.

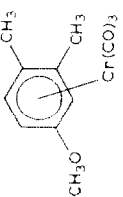
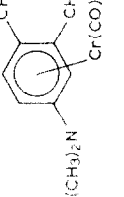
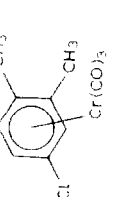
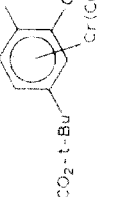
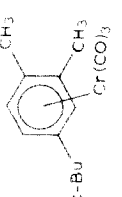


La comparaison, deux à deux, des toluènes chrome tricarbonyle *mé*ta ou *para* substitués (Tableau 6) par les groupements OCH₃, N(CH₃)₂, Cl, CO₂-t-Bu, et t-Bu montre que l'isomère dont le méthyle benzylique présente le blindage de complexation le plus faible est plus réactif, sauf lorsque le toluène chrome tricarbonyle porte le substituant t-Bu. En effet **1g**, dont le blindage de complexation est plus élevé, est un peu plus réactif que **1h**. L'examen des blindages de complexation des méthyles benzyliques de deux toluènes chrome tricarbonyle portant des substituants différents ne montre pas de corrélation générale entre la réactivité et la faible valeur du blindage de complexation. En effet le *para* chloro toluène chrome tricarbonyle ($\Delta\delta = 0.21$) est réactif et le *para* diméthylamino toluène chrome tricarbonyle ($\Delta\delta = 0.18$) est inerte.

La réactivité des toluènes chrome tricarbonyle substitués est cependant prévisible à partir des déplacements chimiques des protons. Seuls les méthyles benzyliques dont le déplacement chimique est supérieur à 2.07 ppm se condensent avec les aldéhydes, mais aucune relation quantitative entre le rendement de cette réaction et le déplacement chimique n'a été constatée.

Une relation entre la régiosélectivité de l'attaque benzylique et les données spectroscopiques RMN ¹H des différents sites potentiels a été recherchée. Les déplacements chimiques, les blindages de complexation des méthyles benzyliques ainsi que les rendements de condensation des différents xylènes chrome tricarbonyle substitués sont rassemblés dans le Tableau 7.

On constate que ceux-ci réagissent spécifiquement par le méthyle dont le blindage de complexation est le plus faible à l'exception du t-butyl xylène chrome

TABLEAU 7
 DÉPLACEMENT CHIMIQUE, BLINDAGE DE COMPLEXATION ET RENDEMENT DE CONDENSATION AVEC LES ALDÉHYDES DES XYLÈNES
 CHROME TRICARBONYLE SUBSTITUÉS

Arène	Position du méthyle	Déplacement chimique des protons benzyliques (ppm)		$\Delta\delta$ (ppm)	Rdt. de condensa- tion (%)	Ref.
		ligand libre	complexe			
	3	2.21	2.25	-0.04	61	12
	4	2.17	2.05	0.12	0	
	3	2.22	2.25	0.03	46	19
	4	2.16	2.05	-0.11	0	
	3	2.19	2.23	-0.04	43	19
	4	2.19	2.02	0.17	0	
	3	2.27	2.20	0.07	0	13
	4	2.27	2.23	0.04	51	
	3	2.25	2.17	0.08	19	Tabl. 3
	4	2.22	2.17	0.05	19	(3 + 4 17)

tricarbonyl (**1i**) dont les deux méthyles benzyliques sont réactifs malgré leur différence de blindage de complexation.

La détermination rapide du site réactif basée sur les blindages de complexation ne peut pas être étendue aux sites benzyliques.

La prévision du site benzylique réactif du xylène chrome tricarbonyl est possible si l'on se réfère au déplacement chimique au lieu du blindage de complexation. Les données du Tableau 7 montrent que le méthyle le plus déblindé réagit spécifiquement et que lorsque les déplacements chimiques des deux méthyles sont identiques (**1i**) ils sont tous deux réactifs.

En résumé la détermination du site d'attaque majoritaire par examen des blindages de complexation, utile pour les sites aromatiques, n'est pas applicable aux sites benzyliques des arènes chrome tricarbonyl. Pour ces positions une prévision basée sur les déplacements chimiques est possible.

Partie expérimentale

Les microanalyses des produits de réaction ont été effectuées au laboratoire du CNRS et ont fourni des résultats conformes aux formules moléculaires indiquées. Les spectres de RMN ^1H ont été effectués à l'aide d'un spectrographe Bruker WP 60.

Calcul de la fraction molaire X_E de 1f dont les méthyles sont éclipsés

méta-Xylène-chrome tricarbonyl (1f). Rdt. 100%; F 105°C. RMN (CDCl_3) (ppm): 2.19 (CH_3 , s); 5.04 (H(2), s); 5.00 (H(4), H(6), d, J 5.5 Hz); 5.48 (H(5), m). $\Delta\delta = 0.48 = 0.84 (2X_E - 1)$; $X_E = 0.79$ [11].

Phényl-1 (méthyl-3 phényle chrome tricarbonyl)-2 éthanol (2f). Rdt. 20%; F 113–114°C. IR (CHCl_3): 3600 ($\nu(\text{OH})$); 1960, 1880 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . RMN (CDCl_3) (ppm): 2.15 (CH_3 , s); 2.74 (CH_2 , d, J 6.4 Hz); 4.88 (CH, t, J 6.1 Hz); 5–5.51 (C_6H_4 , Cr, massif).

méta-Bis(hydroxy-2 phényl-2 éthyl) benzène chrome tricarbonyl (3f). Rdt. 25%; F 112–113°C. IR (CHCl_3): 3600 ($\nu(\text{OH})$); 1960, 1885 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . RMN (CDCl_3) (ppm): 2.68 (CH_2 , d, J 6.4 Hz); 4.74 (CH, t, J 6.3 Hz); 4.96–5.33 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$ massif).

méta-Méthyl t-butyl benzène chrome tricarbonyl (1g) Rdt. 70%; F 65°C. RMN (CDCl_3) (Bruker WP 400) (ppm): 1.30 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$, s); 2.19 (CH_3 , s); 5.19 (H en 4, double triplet; J_{ortho} 6.0 Hz; $J_{méta}$ 1.55 Hz); 5.30 (H en 6, double triplet; J_{ortho} 6.7 Hz; $J_{méta}$ 1.5 Hz); 5.32 (H en 2, t, $J_{méta}$ 1.6 Hz); 5.35 (H en 5, t, J_{ortho} 6.4 Hz); $\Delta\delta(5-6) = 0.05$; $X_E = 0.53$.

para-Méthyl t-butyl benzène chrome tricarbonyl (1h). Rdt. 83%; F 88°C. RMN (CDCl_3) (ppm): 1.27 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$, s); 2.18 (CH_3 , s); 5.07–5.60; ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, AB, J_{AB} 7 Hz). $\Delta\delta = 0.53$; $X_E = 0.81$.

t-Butyl-1 diméthyl-3,4 benzène chrome tricarbonyl (1i). Rdt. 98%; F 87°C. RMN (CDCl_3) (ppm): 1.27 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$, s); 2.17 (2CH_3 , s); 5.16–5.42 (H(5) et H(6), AB, J_{AB} 7 Hz) $\Delta\delta = 0.26$; $X_E = 0.65$; 5.47 (H(2), s).

(t-Butyl-3 phényl chrome tricarbonyl)-2 éthanol (2g). Rdt. 40%; F 71°C. IR (CHCl_3): 3630 ($\nu(\text{OH})$); 1960, 1890 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . RMN (CDCl_3) (ppm): 1.32 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$, s); 2.59 (OCH_2 , t, J 6 Hz); 2.82 (OH); 3.79 (CH_2OH , t, J 6.2 Hz); 5.6–5.8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, massif).

(*t*-Butyl-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 propane diol-1,3 (**3g**). Rdt. 16%; F 81°C. IR (CHCl₃): 3620 (ν (OH)); 1965, 1885 (ν (CO)) cm⁻¹. RMN (acétone-*d*₆) (ppm): 1.31 ((CH₃)₃C, s); 2.79 (CH, m); 3.90 (CH₂O, d, *J* 5.8 Hz); 5.29–6.0 (C₆H₄Cr, massif).

Phényl-1 (*t*-butyl-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (**2'g**). Huile. Rdt. 52%. IR (CHCl₃): 3620 (ν (OH)), 1970, 1890 (ν (CO)) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) (ppm): mélange diastéréoisomères: 1.2 ((CH₃)₃C, s); 2.08 (OH); 2.75 (CH₂, d, *J* 5.8 Hz); 4.94 (CH, t, *J* 6 Hz); 5.15–5.3 (C₆H₅Cr, massif).

(*t*-Butyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (**2h**). Rdt. 40%; F 82°C. IR (CHCl₃): 3625 (ν (OH)), 1695, 1888 (ν (CO)) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) (ppm): 1.28 ((CH₃)₃C, s); 2.62 (OCH₂, t, *J* 6.4 Hz); 2.7 (OH); 3.89 (CH₂O, t, *J* 6.3 Hz); 5.17–5.58 (C₆H₄, AB, *J*_{AB} 6.6 Hz).

(*t*-Butyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 propane diol-1,3 (**3h**). Rdt. 12%; F 146°C. IR (CHCl₃): 3625 (ν (OH)), 1967, 1898 (ν (CO)) cm⁻¹. RMN (acétone-*d*₆) (ppm): 1.30 ((CH₃)₃C, s); 2.76 (CH, m); 3.91 (CH₂O, d, *J* 5.4 Hz); 5.61–5.77 (C₆H₅Cr, AB, *J*_{AB} 7.3 Hz).

Phényl-1 (*t*-butyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (**2'h**). Huile. Rdt. 49%. IR (CHCl₃): 3630 (ν (OH)), 1965, 1885 (ν (CO)) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) (ppm): 1.27 ((CH₃)₃C, s); 2.03 (OH); 2.73 (CH₂, d, *J* 6.8 Hz); 4.86 (CHO, t, *J* 6.3 Hz); 5.06–5.53 (C₆H₄Cr, AB, *J*_{AB} 6 Hz).

Phényl-1 (méthyl-2 *t*-butyl-5 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (**2i**) et phényl-1 (méthyl-2 *t*-butyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (**2'i**). Ces deux alcools complexés sont difficilement séparables. Le mélange a été décomplexé par oxydation à l'air. Le spectre de RMN ¹H du mélange obtenu est comparé avec celui d'un échantillon de phényl-1 (méthyl-2 *t*-butyl-5 phényl)-2 éthanol obtenu par action du bromométhyl-1 méthyl-2 *t*-butyl-5 benzène sur le magnésium puis sur le benzaldéhyde. On en déduit: phényl-1 (méthyl-2 *t*-butyl-5 phényl)-2 éthanol (**2i** décomplexé): RMN (CDCl₃) (ppm): 3.02 (CH₂, d, *J* 6.8 Hz); 2.28 (CH₃); et phényl-1 (méthyl-2 *t*-butyl-4 phényl)-2 éthanol (**2'i** décomplexé): RMN (CDCl₃) (ppm): 2.97 (CH₂, d, *J* 7.8 Hz); 2.32 (CH₃).

Bis(hydroxy-2 phényl-2 éthyl)-1,2 *t*-butyl-4 benzène chrome tricarbonyle (**3i**). Huile. Rdt. 16%. Puis cet alcool, mélange de diastéréoisomères, est soumis à décomplexation. IR (CHCl₃) du décomplexé: 3400 T. F (ν (OH)) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) du décomplexé (ppm): 1.22–1.3 ((CH₃)₃C, d); 2.6 (OH); 3 (CH₂, d, *J* 6.2 Hz); 3.08 (CH₂, d, *J* 6 Hz); 4.94 (CHO, m); 7.3 (2C₆H₅, s).

Réactions d'échange isotopique

A une solution de diméthyl-3,4 diméthylamino benzène chrome tricarbonyle (**1j**) dans le DMSO on ajoute *t*-BuOK puis CD₃COCD₃. Après neutralisation, extraction et cristallisation le complexe présente en RMN ¹H une diminution de moitié du signal δ 2.25 ppm correspondant au méthyle en *mé*ta par rapport à l'atome d'azote. Le même complexe **1j** en solution dans CD₃SOCD₃ et en présence de base conduit à un produit dont les deux singulets des protons benzyliques sont totalement absents. La spectrographie de masse confirme ces résultats. La comparaison des fragmentations de **1j** avant et après action de *t*-BuOK/CD₃COCD₃ (285 (5.8%); 286 (1.2%); 287 (0.2%) et 285 (1.4%); 286 (4.3%); 287 (4.4%); 288 (1.8%); 289 (0.2%)) conduit aux valeurs suivantes: 14% de **1j** inchangé, 42% de monodeutéérié; 36% de dideutéérié; 8% de trideutéérié.

Complexes phosphorés et thiocarbonylé

Les complexes phosphorés sont obtenus par irradiation du complexe arène chrome tricarbonylé dans le ligand phosphoré [20]. Le complexe thiocarbonylé est obtenu par irradiation en présence de cyclooctène *cis* suivie par la dissolution du complexe intermédiaire dans le sulfure de carbone [21].

Ethylbenzène chrome dicarbonylé triphényl phosphine (Ik). Rdt. 50%; F 169°C identique à celui décrit dans la littérature [22].

Ethyl benzène chrome dicarbonylé triphényl phosphite (II). Rdt. 35%; F 112°C. IR (CHCl₃): 1924, 1873 ($\nu(\text{CO})$) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) (ppm): 1.00 (CH₃, t); 2.11 (CH₂, q); 4.05 (H en 4, m); 4.53 (H en 2 et 6, m); 5.02 (H en 3 et 5, m).

Terbutyl-4 toluène chrome tricarbonylé thiocarbonylé (Im). Rdt. 50%; F 112°C. IR (CHCl₃): 1967, 1918 ($\nu(\text{CO})$) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) (ppm): 1.29 ((CH₃)₃C, s); 2.22 (OCH₃, s); 5.29–5.8 (C₆H₄Cr, AB, J_{AB} 6.9 Hz).

(t-Butyl-4 phényl chrome dicarbonylé thiocarbonylé)-2 phényl-1 éthanol (2m). Cet alcool est préparé selon la méthode décrite dans réf. 12. L'alcool **2m** est recueilli après le dérivé deshydraté **4m**. Eluant CHCl₃ éther (8/2). Rdt. 56%; F 136°C. IR (CHCl₃): 3630 ($\nu(\text{OH})$); 1965, 1910 ($\nu(\text{CO})$); 1220 ($\nu(\text{CS})$) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) (ppm): 1.29 ((CH₃)₃C, s); 2.81 (CH₂, d, J 6.8 Hz); 4.97 (CHO, t, J 6.6 Hz); 5.4–5.7 (C₆H₄Cr, AB, J_{AB} 7.1 Hz); 7.3 (C₆H₅, s).

(t-Butyl-4 phényl chrome dicarbonylé thiocarbonylé)-2 phényl-1 éthylène E (4m). Rdt. 17%; F 153°C (décomposition). IR (CHCl₃): 1960, 1910 ($\nu(\text{CO})$); 1600 ($\nu(\text{C}=\text{C})$); 1200 ($\nu(\text{CS})$) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) (ppm): 1.34 ((CH₃)₃C, S); 5.6–5.8 (C₆H₄Cr, AB, J_{AB} 7.3 Hz); 6.6–7.09 (CH=CH, AB, J_{AB} 16.3 Hz); 7.4 (C₆H₅, m).

t-Butyl-4 toluène chrome dicarbonylé triphényl phosphine (In). Rdt. 83%; F 170–171°C. IR (CHCl₃): 1883, 1838 ($\nu(\text{CO})$) cm⁻¹. RMN (CDCl₃) (ppm): 1.17 ((CH₃)₃C, s); 1.77 (CH₃, s); 4.45–4.91 (C₆H₄Cr, m); 7.35 (3C₆H₅, m).

t-Butyl-4 toluène chrome dicarbonylé triphényl phosphite (Io). IR (CHCl₃): 1916, 1864 ($\nu(\text{CO})$) cm⁻¹. RMN ¹H (CDCl₃) (ppm): 1.2 ((CH₃)₃C, s); 1.7 (OCH₃, s); 4.49–5.23 (C₆H₄Cr, m); 7.25 (3C₆H₅, s).

Les composés deutériés sont préparés par réaction d'échange isotopique en ajoutant t-BuOK au complexe en solution dans le DMSO-*d*₆. Ils diffèrent tous de leurs précurseurs non deutériés par l'absence du signal des protons benzyliques.

Bibliographie

- 1 W. Jackson et W. Jennings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 824.
- 2 D. Gracey, W. Jackson et W. Jennings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 366.
- 3 A. Solladié-Cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3047.
- 4 A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Reson.*, (1980) 426.
- 5 T. Albright et B. Carpenter, *Inorg. Chem.*, (1980) 3092.
- 6 J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Lemartret et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 147.
- 7 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 125.
- 8 W. Jackson, I. Rac, M. Wong, M. Semmelhack et J. Garcia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1359.
- 9 M. Semmelhack, J.L. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong et B.K. Carpenter, *Organometallics*, 2 (1983) 467.
- 10 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Precigoux et F. Leroy, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 153.
- 11 J. Brocard, A. Laconi et D. Couturier, *Org. Magn. Reson.*, (1984) 369.

- 12 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984) 2207.
- 13 J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.
- 14 M. Ashraf et W. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 103.
- 15 B. Nicholls et M.C. Whittings, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 16 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1972) C36.
- 17 F. Terrier, P. Farrell, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 4 (1985) 1291.
- 18 Calculs effectués par J.Y. Saillard, Laboratoire de cristallographie, Université de Rennes I, France (non publiés).
- 19 J. Brocard, L. Pelinski et J. Lebib, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 299.
- 20 W. Strohmeier et H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2852 et 97 (1964) 1877.
- 21 A. Fenster et I. Butler, *Cand. J. Chem.*, 50 (1972) 598.
- 22 W. Jackson, C. Pincombe, I. Rae, D. Rash et B. Wilkinson, *Aust. J. Chem.*, 29 (1976) 2431.