

*Journal of Organometallic Chemistry*, 197 (1980) 199–215  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## LES IONS $\alpha$ -CARBÉNIUMS BENCHROTRENIQUES: MODE DE GÉNÉRATION, EXEMPLES D'UTILISATION A LA PRÉPARATION D'AMINES, D'ETHERS ET AU CONTRÔLE STÉRÉOCHIMIQUE LORS D'ATTAQUES NUCLÉOPHILES

SIDEN TOP et GÉRARD JAOUEN

*Stéréochimie des Eléments de Transition, Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. 477, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 22 janvier 1980)

### Summary

Temporary complexation of benzylic alcohols by the  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  unit considerably enhances the stability of the carbenium ions generated from these alcohols and allows the preparation of amines, ethers by reaction of the ions with ammonia, amines or alcohols. This method also permits the total stereochemical control in the "exo" position of nucleophilic attack in the rigid series (indane, tetraline) and thus giving rise to "exo"-tricarbonyl chromium-1-indanol or -1-tetralol. Stereochemical studies of open chain compounds show retention of configuration.

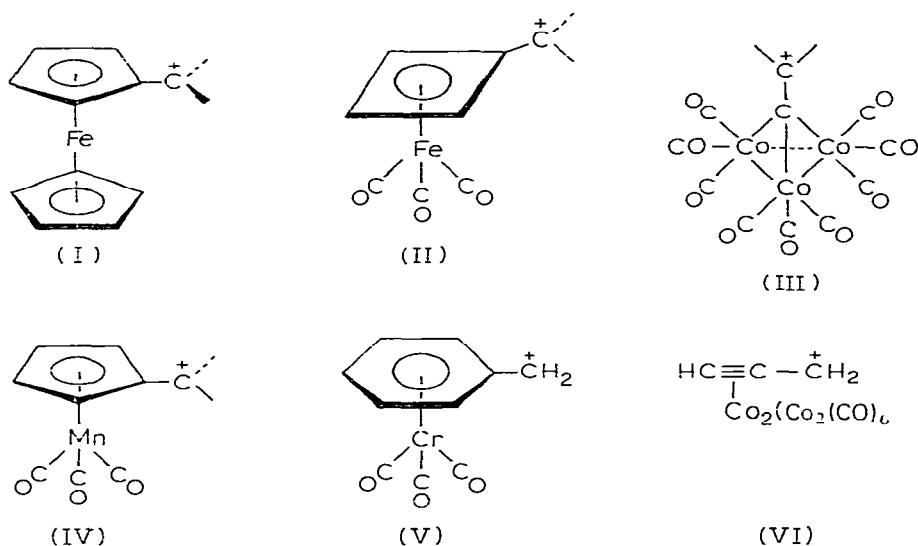
### Résumé

La complexation temporaire par  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  des alcools benzyliques augmente considérablement la stabilité des ions carbéniums formés à partir de ces alcools. Elle permet la préparation d'amines, d'éthers par réaction de ces ions carbéniums avec l'ammoniac, des amines ou alcools. Elle permet également de contrôler totalement la réaction d'attaque nucléophile en "exo" en série rigide (indane, tétraline), facilitant ainsi l'accès aux indanol-1 et tétralol-1 chrome tricarbonyle "exo", et de contrôler l'attaque nucléophile en série ouverte conduisant alors à une rétention de configuration.

### Introduction

L'étude de l'apport de dérivés organométalliques des éléments de transition en synthèse organique apparaît comme un domaine en pleine expansion [1]. Ces complexes peuvent opérer soit comme catalyseurs, intermédiaires ou réactifs stoechiométriques et permettent des réactions difficiles ou impossibles par les

SCHÉMA 1



voies classiques. Une des caractéristiques les plus constantes de ces composés réside dans la forte stabilisation des ions carbéniums situés en position  $\alpha$  de l'entité complexée.

Si l'on connaît des exemples d'ions carbéniums pour diverses séries d'organométalliques (cf. Schéma 1): I [2], II [3], III [4], IV [5], V [6], VI [7], tous les groupes des précurseurs ne révèlent pas un égal intérêt sur le plan des applications synthétiques potentielles. Certains, à l'image du ferrocène, archétype des complexes à ions carbéniums stables et isolables I [8], souffrent du handicap d'un ligand cyclopentadiényle fortement lié au métal et peu utilisable, en l'état, en synthèse. D'autres séries au contraire, et le benzène chrome tricarbonyle (benchrotrène) constitue un exemple typique de cette catégorie, sont caractérisées par la difficulté d'accéder à de tels ions complexes V mais ceux-ci conduiraient, après réaction et libération du métal, à une entité organique stable et directement exploitable.

Les nombreuses analyses sur ce problème se sont concentrées sur la question de la nature intime de cette stabilisation [9] tandis que, curieusement, l'application synthétique de cette particularité était négligée. D'autre part, la complexation par  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  confère une troisième dimension à la molécule et autorise des réactions stéréospécifiques sur les ligands [10]. L'évaluation de l'apport des ions  $\alpha$ -carbéniums dans ce domaine n'était pas non plus exploitée.

La présente communication se propose de corriger, à l'aide de quelques exemples choisis en série benchrotrénique, ces omissions. Elle traite de la possibilité de préparation aisée d'éthers et d'amines  $\alpha$ -phénylés via des ions carbéniums temporairement stabilisés par complexation de l'arène à l'aide du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , mais de plus, procure la possibilité du contrôle de la stéréochimie lors d'attaques nucléophiles sur ces ions.

## Préparation d'éthers et d'amines $\alpha$ -phénylés

La mesure de  $pK_{R^+}$  de l'ion carbénium V [6b] a montré qu'il est environ  $10^5$  fois plus stable que l'ion carbénium non complexé correspondant ( $pK_{R^+}$ :  $C_6H_5CH_2^+ < -17.3$  [11a] contre  $(CO)_3CrC_6H_5CH_2^+ -11.8$  [11b]). Ce pouvoir de stabilisation reste toutefois beaucoup plus atténué que celui du ferrocène ( $pK_{R^+}$ :  $C_5H_5FeC_5H_4CH_2^+ -1.28$  [8]). En série benchrotrénique on conçoit en outre qu'un accroissement de la densité de charge sur le métal facilite la labilisation des ligands carbonyles (bons  $\pi$  accepteurs mais faibles donateurs  $\sigma$ ). Le problème initial à résoudre est donc relatif à la recherche d'une méthode de génération de ces ions carbéniums dans des conditions qui préservent l'identité du complexe. Il ressort en effet des travaux de Holmes et al. [6a] que le traitement des alcools benzyliques  $Cr(CO)_3$  par acide  $HClO_4$  ou  $HBf_4$  se traduit par une rapide décomposition des entités organométalliques. Le premier ion  $\alpha$ -carbénium benchrotrénique stable a pourtant été isolé récemment par Seyferth et al. [12] dans le cas particulier d'un composé présentant deux arènes complexés [ $(OC)_3CrC_6H_5CHC_6H_5Cr(CO)_3$ ]. Il est clair que la présence des deux groupes  $Cr(CO)_3$  en  $\alpha$  augmente considérablement la stabilité de l'ion.

Nous avons pu montrer que cette condition n'est pas indispensable pour que les ions aient une durée de vie suffisante pour permettre d'utiliser cette approche à des fins préparatives. En effet lorsqu'on met en présence à  $-20^\circ C$  des alcools  $\alpha$ -benchrotréniques primaires, secondaires ou tertiaires en solution dans  $CH_2Cl_2$  avec  $HPF_6$  complexé par de l'éther éthylique, il se développe aussitôt une intense et persistante coloration rouge-brun ou violet caractéristique des ions carbéniums. Dans ces conditions de travail, ces ions ne sont pas, sauf exception (vide supra) isolables à l'état cristallisé, mais ce mode de production n'étant pas destructeur, ils peuvent réagir en l'état "in situ".

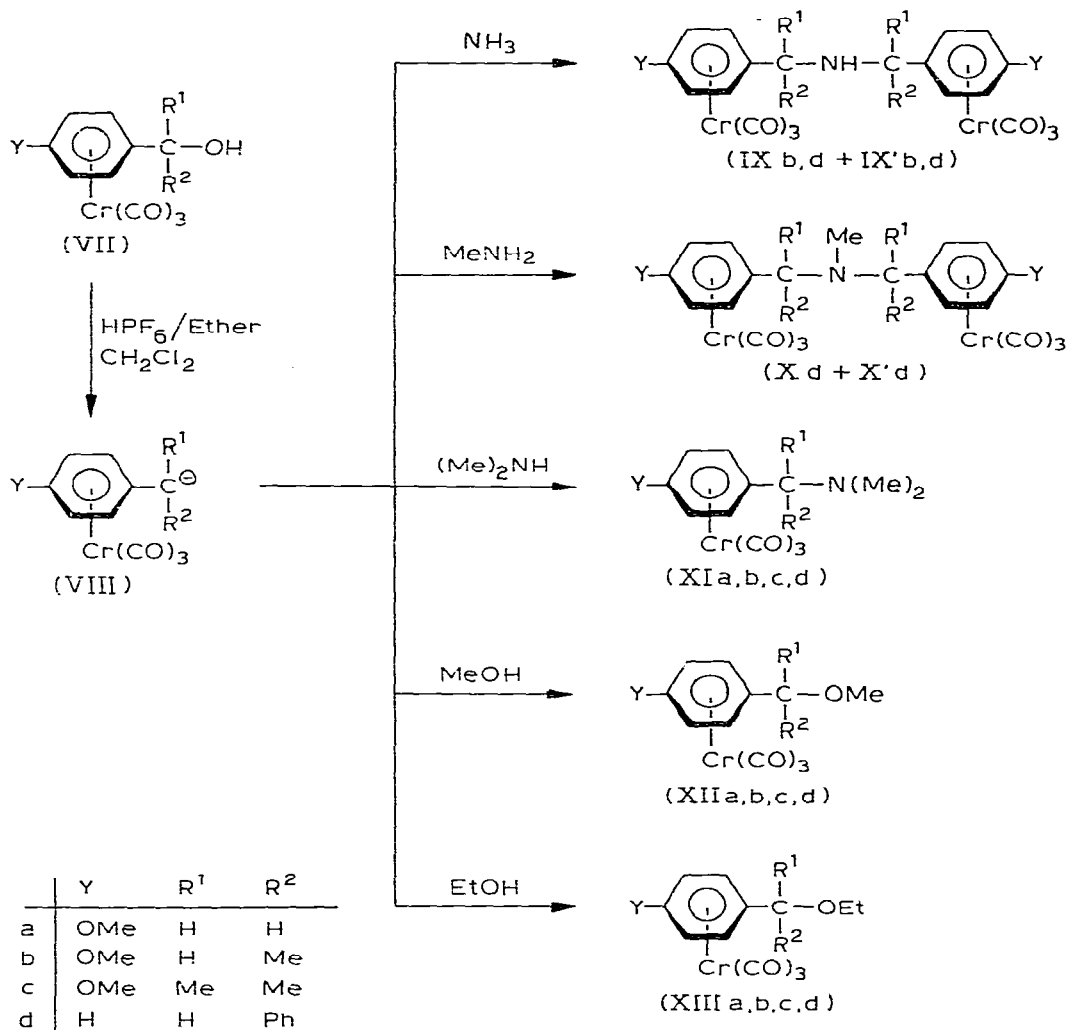
C'est ainsi que par addition d'ammoniac ou d'amines dans le milieu on forme instantanément des amines  $\alpha$ -phénylées secondaires ou tertiaires (cf. Schéma 2), isolables avec des rendements convenables (Tableau 1). Cette réaction se présente globalement comme une voie d'accès aux amines IX, IX', X, X', XI à partir des alcools VII.

L'examen du Tableau 1 appelle quelques remarques. Le rendement en produit isolé baisse sensiblement quand on passe de l'ion tertiaire à l'ion primaire (p. ex. de 30 à 23% dans le cas de  $(CH_3)_2NH$ ). Il est probable que ce bilan reflète la stabilité relative des ions carbénium en solution. On note que le benzhydrol

TABLEAU 1

Amines	Produits formés	F(°C)	Rendement (%)
$NH_3$	IXb + IX'b	150 (mélange)	41
$NH_3$	IXd + IX'd	167 (mélange)	92
$CH_3NH_2$	Xd	220	42
$CH_3NH_2$	X'd	206	36
$(CH_3)_2NH$	XIa	74	23
$(CH_3)_2NH$	XIb	62	28
$(CH_3)_2NH$	XIc	95	40
$(CH_3)_2NH$	XId	95	91

SCHEMA 2



VIIId donne toujours de très bons rendements (78 à 92%), ce résultat est dû sans doute à l'augmentation de la stabilité de l'ion issu du benzhydrol par suite de la possibilité de délocalisation accrue de la charge positive sur le phényle en  $\alpha$  [13]. L'ammoniac et la *N*-méthylamine se prêtent à une double addition de complexe conduisant à la formation de deux diastéréoisomères qui n'ont été séparés que dans le cas de la méthylamine (Xd et Xd). Seyferth et al. [12] ont signalé qu'il se forme uniquement du produit de monosubstitution dans le cas de l'action de la méthylamine sur l'ion carbénium dicomplexé. Cette inertie relative de l'amine formée peut avoir une origine électronique (double effet attracteur de  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ) mais est aussi imputable à l'importance de l'encombrement stérique des deux cycles complexés. On note que la préparation des amines est souvent accompagnée de la formation comme sous-produits (0 à 34%) d'éthers XIII éthyliques (rappelons que  $\text{HPF}_6$  utilisé est complexé par l'éther éthylique). On

TABLEAU 2

Amines	Produits formés	F(°C)	Rendement (%)
CH <sub>3</sub> OH	XIIa	33	59
CH <sub>3</sub> OH	XIIb	61	92
CH <sub>3</sub> OH	XIIc	98	69
CH <sub>3</sub> OH	XIIId	96	90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	XIIIa	32	69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	XIIIb	63	76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	XIIIc	55	64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	XIIIId	93	91

isole également, lors de la préparation de l'amine Xa, une faible quantité (2%) de  $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ . La formation de ces produits s'explique par l'occurrence de réactions radicalaires accompagnant le processus majoritaire.

Si la conduite de la réaction ne nécessite pas la préparation préalable des ions, l'emploi de  $\text{HPF}_6$  complexé par l'éther n'est pas indispensable et un protocole expérimental modifié est utilisable. Ainsi, l'addition goutte à goutte d'acide sulfurique concentré à une solution méthanolique ou éthanolique désaérée d'alcools complexés VII permet la préparation instantanée d'éthers avec des rendements convenables (Tableau 2). Cette amélioration des rendements, en produits isolés purs, par rapport au cas précédent est à mettre à l'actif de la simplification du procédé qui évite la dégradation dans le temps des ions générés. On observe également la tendance, précédemment notée, à une amélioration du rendement quand on passe de l'alcool primaire à l'alcool secondaire. Pour ce qui concerne le résultat obtenu avec l'alcool tertiaire VIIc comparé à celui de l'alcool secondaire VIIb, la diminution relative en produit isolé (92 vs. 69 et 76 vs. 64%) est imputable à une réaction d'élimination concurrente conduisant au dérivé éthylénique (Rdt. 13%, F, 96°C).

Tous ces produits organométalliques signalés ci-dessus se prêtent à une décomplexation par les procédés conventionnels [14] (par exemple, l'oxydation photochimique à l'air).

Il y a lieu de souligner que la démarche décrite ici peut constituer une innovation en chimie préparative lorsqu'on compare les résultats obtenus avec des essais "à blanc" effectués sur les produits non complexés. En effet si la réaction effectuée sur des alcools tertiaires ou même secondaires dans le méthanol permet aussi d'accéder, quoiqu'avec un rendement moindre, aux éthers cela n'a pas été possible avec les alcools primaires (p. ex.  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ ) tandis que l'action des amines conduit toujours à l'éther interne (p. ex.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5 + \text{Me}_2\text{NH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Rdt. 40%).

### Dérivés "exo" substitués de l'indane-1 et de la tétraline-1, contrôle stéréochimique

On sait que tant par condensation directe avec  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  des indanol-1 et tétralol-1 que par réduction à l'aide des hydrures métalliques des (indanone-1) et (tétralone-1)  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  seul, parmi les deux diastéréoisomères possibles, les "cis" (indanol-1) et (tétralol-1) $\text{Cr}(\text{CO})_3$  "endo" sont aisément accessibles à l'état

TABLEAU 3

Produits	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVIII	XXIX
$[\alpha]_D^{12}$ (CHCl <sub>3</sub> ) (°)	+60,9	+81,3	86	+31 <sup>a</sup>	+19,1	-20	+123	+110	+27,9 <sup>b</sup>	-3,5
$n_D^{20}$	110	94	77	72	hulle	140	69	84	hulle	hulle
Rendement (%)	Réf. 17	55	79	75	89	Réf. 17	49	51	67	68

<sup>a</sup> Litt. +34°C [8]. <sup>b</sup> Litt. +26°C [8].

pur [15]. Il en est de même pour le (méthoxy-1 indane)Cr(CO)<sub>3</sub> dont la condensation du précurseur avec Cr(CO)<sub>6</sub> est cinétiquement contrôlée et fournit l'isomère "endo" [16]. Il est maintenant facile d'accéder aux diastéréoisomère "exo" à l'état pur par inversion totale de la stéréochimie du carbone situé en α de l'entité arène-Cr(CO)<sub>3</sub> sans modification du reste de la molécule. On procède de la façon comme montré dans le Schéma 3.

On génère l'ion carbénium à partir de (1-indanol)Cr(CO)<sub>3</sub> (XIV) "endo" (racémique: F 105°C) en additionnant, sous azote à -30°C, une solution d'alcool XIV dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à un mélange (1/1 en volume) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ensuite, on verse rapidement cette solution bleu foncé de l'ion carbénium dans l'eau glacée, l'isomère (1-indanol)Cr(CO)<sub>3</sub> "exo" XV se forme (racémique: F 89°C) sans trace du précurseur XIV avec un rendement de 50% en produit isolé. La structure de l'alcool "exo" XV est identifiée par comparaison avec un échantillon authentique [16]. On procède de la même façon en série optiquement active. A partir de IR indanol XIV optiquement pur (F 110°C; [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +60°9, CHCl<sub>3</sub> [17]), l'isomère "exo" XV se forme (F 94°C; [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +81°3, CHCl<sub>3</sub>). La décomplexation oxydative de XV conduit au ligand libre XVII de configuration absolue 1S avec une pureté optique supérieure à 90% (F 72°C; [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +31°, CHCl<sub>3</sub>).

La préparation des éthers "exo" XVI et XXVI s'effectue d'une façon identique à celle de leurs homologues à chaîne ouverte décrite ci-dessus. Par exemple le (méthoxy-1 indane)Cr(CO)<sub>3</sub> "exo" XVI (racémique F 96°C) est facilement obtenu par addition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. à une solution méthanoïque de l'alcool XIV à -15°C. Selon le procédé déjà évoqué pour la préparation des amines, l'"exo" (N-diméthylamino-1 indane)Cr(CO)<sub>3</sub> (racémique F 82°C) est également accessible mais avec un rendement relativement médiocre (25%).

Le Tableau 3 rassemble quelques caractéristiques en série optiquement active des alcools et des éthers préparés selon les schémas directeurs précédents. La

SCHÉMA 3

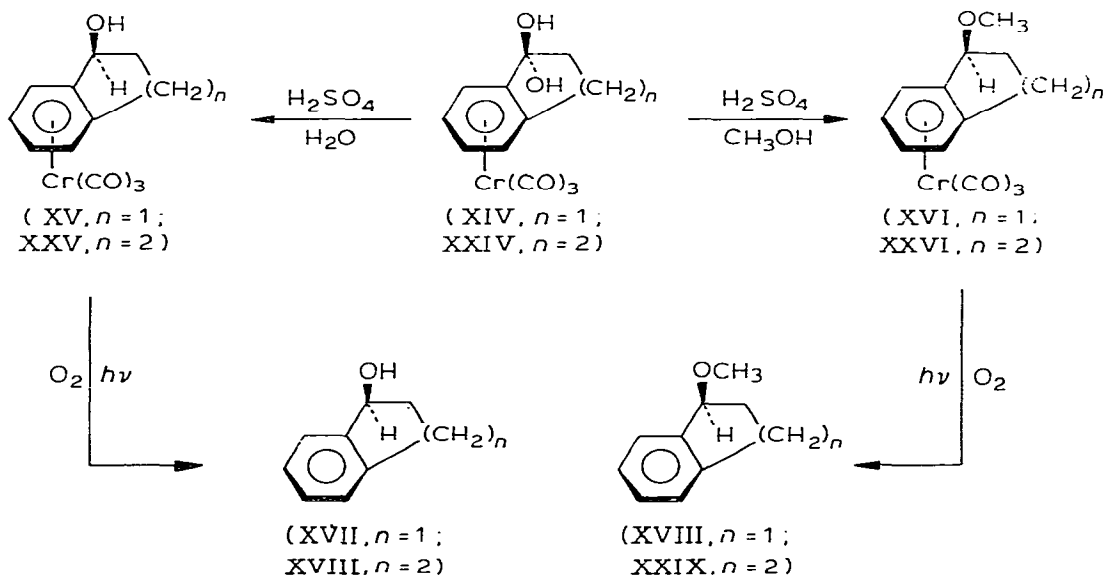
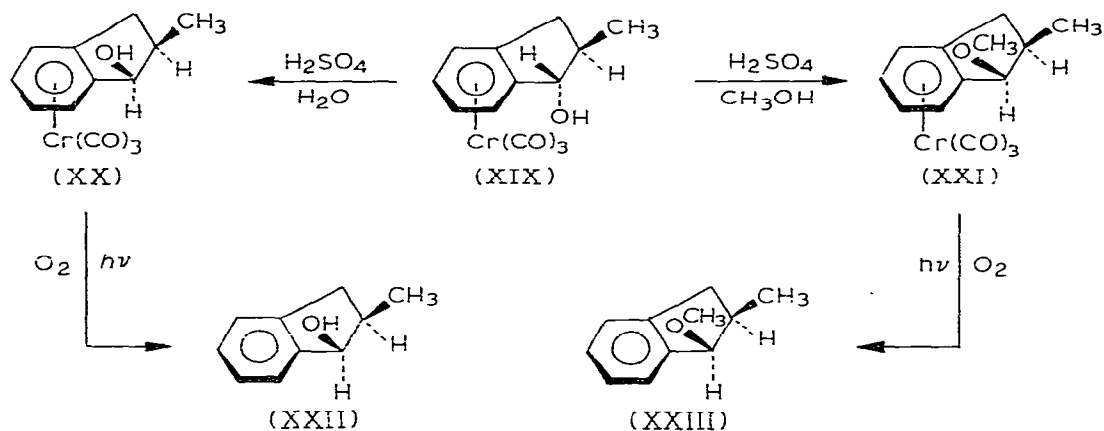
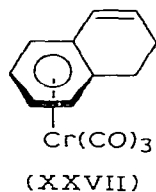


SCHÉMA 4



configuration absolue de ces produits est déterminée sans ambiguïté en raison de la stéréospécificité "exo" de l'attaque nucléophile sur l'intermédiaire.

Il est remarquable de constater que l'attaque du réactif sur l'ion carbénium rigide est très stéréosélective et se fait avec inversion totale de configuration. Ainsi, le 1*S* tetralol XXVIII obtenu par décomplexation de XXV peut être considéré comme optiquement pur ( $[\alpha]_D^{25} +27^{\circ}9$ , CHCl<sub>3</sub>; Litt. [17]:  $[\alpha]_D^{25} +26^{\circ}8$ ). Dans cette série également, le complexe oléfinique XXVII est isolé comme produit secondaire. Cette déshydratation devient importante (Rdt. 46%) lors de la préparation de l'éther XXVI.



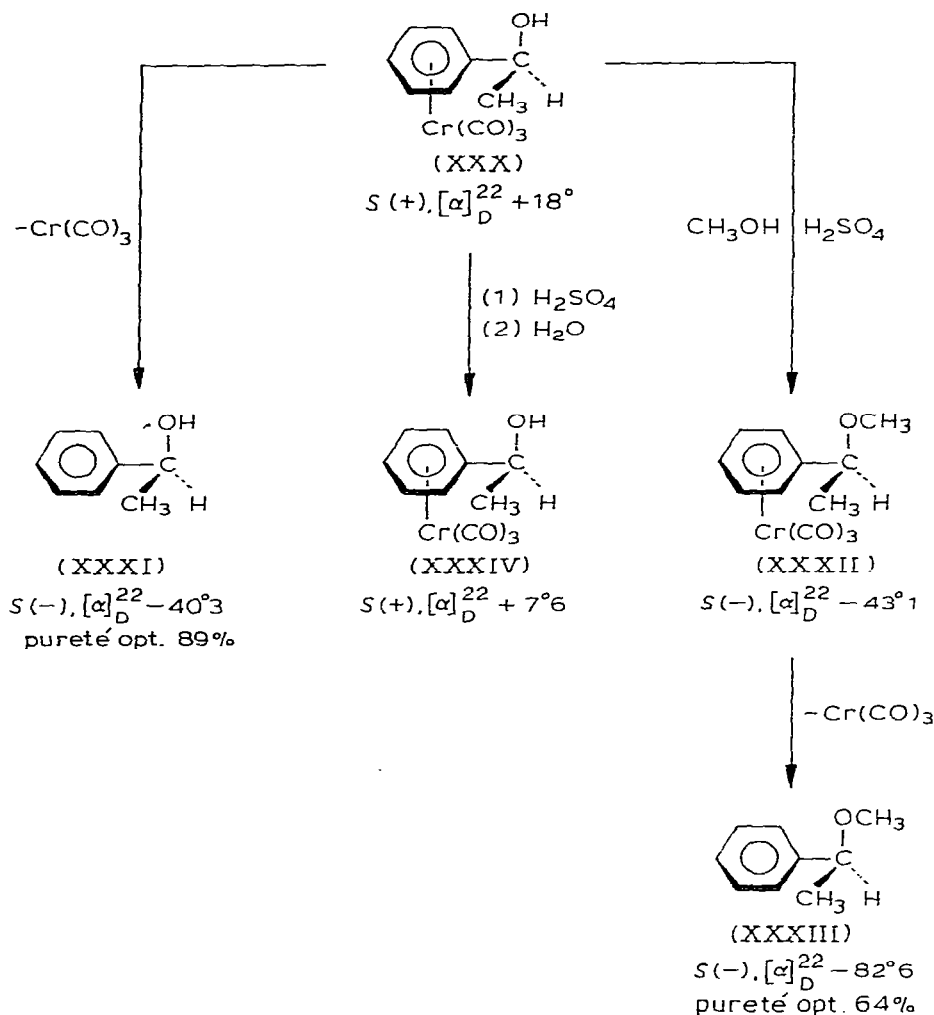
La présence de substituants alkyles en "exo" sur la chaîne alicyclique ne modifie pas la sélectivité de la réaction. Le Schéma 4 montre que l'alcool XIX de structure "trans" est converti en dérivé "cis" dans XXII et XXIII. L'indanol XIX (racémique F 84°C) conduit à l'indanol XX (F 110°C) avec un rendement de 85% tandis que l'éther complexé XXI (F 135°C) est obtenu à 80% de produit isolé.

### Contrôle stéréochimique en chaîne ouverte

En série ouverte (Schéma 5) la même suite de réactions a été réalisée sur le complexe chiral du phényl-1 éthanol en raison de l'abondance des études dévolues aux dérivés de cet alcool et des problèmes ainsi posés, principalement en relation avec la question d'attaques de réactifs sur un centre saturé [19]. Trois hypothèses sont envisageables a priori: une racémisation, une inversion ou une rétention (partielle ou totale) de configuration. Si l'on transposait sans appro-

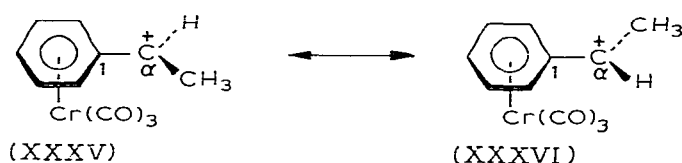


SCHEMA 5



fondir les résultats de la série cyclique on prédirait une solution identique d'apparence: à savoir une inversion, sans écarter bien sûr le racémisation inhérente au caractère de l'intermédiaire. Or, en série ouverte, les réactions s'effectuent avec rétention de configuration. En effet le phényl-1 éthanol chrome tricarbonyle XXX  $S(+)$ ,  $[\alpha]_D^{22} 18^\circ$  ( $c$  2.1,  $\text{CHCl}_3$ ) de pureté optique 89% (calculée après décomplexation d'après les valeurs reportées en réf. 20) réagit avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  à  $19^\circ\text{C}$  pour conduire à l'éther correspondant XXXII,  $F$   $57^\circ\text{C}$ ,  $S(-)$ ,  $[\alpha]_D^{22} - 43^\circ 1$  ( $c$  2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de pureté optique 64% calculée après décomplexation d'après les données de la littérature [21]. Il a déjà été montré que l'alcool XXXI et l'éther XXXIII sont de même configuration s'ils possèdent le même signe du pouvoir

SCHÉMA 6



rotatoire [21,22]. Donc la réaction avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  se fait avec 64% de rétention de configuration, soit 72% en tenant compte de la pureté de l'alcool complexé XXX utilisé.

Un résultat comparable a été obtenu lors du passage de XXX à XXXIV (Schéma 5) selon la voie indiquée. L'hydrolyse de l'ion carbénium obtenu en faisant réagir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur l'alcool XXX redonne l'alcool de départ avec  $[\alpha]_D^{22} +7^\circ 6$  (c 6.5,  $\text{CHCl}_3$ ), soit 42% de rétention en postulant une transformation totale de l'alcool XXX en ion carbénium avant l'addition d'eau.

En réalité rien ne prouve que, malgré les précautions prises, cette transformation ait été complète. Aussi la valeur obtenue doit plus être considérée comme une donnée qualitative (cohérente avec les autres résultats) que rigoureusement exacte. Il n'en demeure pas moins que dans les cas où il est possible de contrôler le taux de transformation de l'alcool en ion carbénium celui-ci s'est avéré total. Dès lors la marge d'erreur estimée est faible.

La contradiction n'est en fait qu'apparente entre les résultats stéréochimiques des séries cycliques et ouvertes. Elle peut se résoudre simplement en considérant ce qui fait la spécificité des chaînes ouvertes i.e. la possibilité de générer des ions carbéniums au départ de deux configurations pour le groupe hydroxy "endo" ou "exo". Ceci conduit, au départ d'une même configuration pour l'alcool précurseur, à deux ions carbéniums différents XXXV ou XXXVI (Schéma 6). (La possibilité de passage de l'un à l'autre par rotation autour de l'axe C(1)—C( $\alpha$ ) a été analysée [21]). Il suffit d'admettre alors que la génération de l'ion carbénium majoritaire s'effectue au départ du conformère "exo" pour des raisons d'effet stérique et d'assistance du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  [2a,23]. Cette situation est bien sûr impossible en série cyclique où l'on ne dispose en pratique que du seul produit "endo". Une attaque du réactif, stéréospécifique en "exo" et identique pour les deux types de structures, conduit alors à l'énantiomère préférentiel observé. La mise en évidence d'une stéréochimie observée lors de réactions nucléophiles sur ces complexes à chaîne ouverte faisant intervenir un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  apparaît intéressante car elle laisse bien augurer de développements ultérieurs.

## Conclusion

Ces résultats apportent la démonstration de la possibilité d'utilisation des ions carbéniums benchrotétriques à des fins préparatives. L'accès aux éthers est en général aisé tandis que les amines requièrent une stabilité suffisante de l'ion intermédiaire pour espérer un bon rendement. Ces complexes permettent en outre le contrôle de la stéréochimie de l'attaque nucléophile autorisant des applications en synthèse asymétrique.

## Partie expérimentale

Les alcools benchrotréniques VIIa, b, c, d ont été préparés selon la référence 18; la préparation de l'indanol racémique et optiquement pur XIV, de l'*exo*-méthyl-2-indanol-1 (XIX) racémique et du tétralol XXIV optiquement pur a déjà été décrite [17].

L'acide  $\text{HPF}_6$  complexé par l'éther est obtenu chez Aldrich.

Les solvants sont désignés par E = Ether, He = Hexane, Ac = Acétone, B = Benzène, Cx =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Les spectres de RMN ont été relevés sur Varian EM 360 et Jeol MH 100 dans  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  en utilisant le TMS comme référence interne. Sigles: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; md, mal défini.

### Préparation des amines

*Mode opératoire général.* La réaction est faite sous atmosphère inerte (azote). On dissout l'alcool benchrotrénique dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on refroidit la solution vers  $-30^\circ\text{C}$  avec un bain Ac + neige carbonique et sous une bonne agitation magnétique on ajoute l'acide  $\text{HPF}_6$  complexé à l'éther éthylique. Une coloration violette ou rouge-brun apparaît. Une minute après on fait barboter dans la solution de l'ammoniac à l'état gazeux ou, dans le cas où l'amine est liquide, on l'introduit doucement dans la solution. En fin de réaction la solution devient jaune. On verse ensuite le milieu réactionnel dans de l'eau + glace et on extrait le produit, soit à l'éther, soit avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. Le brut réactionnel est chromatographié sur plaques de gel de silice 7731 Merck pour séparer le cas échéant les différents produits formés.

$[\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3(\text{Cr}(\text{CO})_3)]_2\text{NH}$  (IXb + XI'b).  $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 1.15 g ( $4 \times 10^{-3}$  mol), 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether, 1.5  $\text{cm}^3$ , ammoniac à l'état gazeux. Le brut réactionnel, 1.21 g, huile jaune est chromatographié sur plaques avec comme éluant E/He 1/1. On isole deux produits: Fraction de tête:  $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5(\text{Cr}(\text{CO})_3)$ , 0.260 g (21%), F  $63^\circ\text{C}$  (E/He), jaune. Fraction de queue: mélange des deux diastéréoisomères IXb + IX'b, 0.460 g (41%), solide jaune, F  $150^\circ\text{C}$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{CH}_3\text{O}$   $\delta$  3.85 s;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\delta$  1.37d et 1.41d. (Trouvé C, 51.45; H, 4.28; N, 2.48.  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Cr}_2\text{N}$  calc.: C, 51.71; H, 4.16; N, 2.51%).

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_6\text{H}_5(\text{Cr}(\text{CO})_3)]_2\text{NH}$  (IXd + IX'd).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5(\text{Cr}(\text{CO})_3)$ , 0.32 g ( $10^{-3}$  mol), 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether: 1  $\text{cm}^3$ , ammoniac à l'état gazeux. Le brut réactionnel, 0.37 g, est purifié sur plaques avec comme éluant B/He: 2/1. On isole le mélange des deux diastéréoisomères IXd + IX'd, 0.29 g (92%), solide jaune, F  $167^\circ\text{C}$ . RMN ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.22m et 5.92m, cycle non compl.  $\delta$  7.18s et 7.23s. (Trouvé: C, 61.62; H, 3.72; N, 2.58.  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Cr}_2\text{N}$  calc.: C, 61.83; H, 3.73; N, 2.25%).

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_6\text{H}_5(\text{Cr}(\text{CO})_3)]_2\text{NCH}_3$  (Xd et X'd).  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0.96 g ( $3 \times 10^{-3}$  mol), 30  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether: 1  $\text{cm}^3$ ,  $\text{H}_2\text{NMe}$  liquéfiée: 3  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel, 1.05 g, est chromatographié avec éluant B/He: 1/1. On isole deux diastéréoisomères: Fraction de tête: Xd, 0.40 g (42%), F  $220^\circ\text{C}$  (Cx/He), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.52m et 6.12m; cycle non compl.

$\delta$  7.57m;  $\text{CH}_3$   $\delta$  2.24s;  $\text{CH}$   $\delta$  4.54s. (Trouvé: C, 62.55; H, 4.01; N, 1.87.  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Cr}_2\text{N}$  calc.: C, 62.36; H, 3.96; N, 2.20%). Fraction de queue: X'd, 0.34 g (36%), F 206°C (Cx/He), jaune. RMN ( $\text{CD}_3\text{Cl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.38m et 6.07m, cycle non compl.  $\delta$  7.57m;  $\text{CH}_3$   $\delta$  2.21s,  $\text{CH}$   $\delta$  4.65s. (Trouvé: C, 61.93; H, 3.89; N, 2.61.  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Cr}_2\text{N}$  calc.: C, 62.36; H, 3.96; N, 2.20%).

$[\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$  (XIa). ( $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 1.1 g ( $4 \times 10^{-3}$  mol), 50  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether: 2  $\text{cm}^3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liquéfiée: 2  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel, 0.79 g, est chromatographié avec éluant: E/He/Ac 4/4/1. On isole deux produits: Fraction de tête: ( $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3\text{O}$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$  0.036 g (2%), F 83°C (E/He), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.29d, 5.57d; cycle non compl.  $\delta$  7.10d, 7.36d;  $\text{CH}_3\text{O}$   $\delta$  3.81s, 3.94s;  $\text{CH}_2$  multiplet vers 2.77. (Trouvé; C, 60.16; H, 4.70.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Cr}$  calc.: C, 60.31; H, 4.79%). Fraction intermédiaire: ( $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0.055 g (4%), F 32°C (E/He), Fraction de queue: XIa, 0.27 g (23%), F 74°C (E/He), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.33d et 5.80d;  $\text{CH}_3\text{O}$   $\delta$  3.81s;  $\text{CH}_2$   $\delta$  3.15s;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\delta$  2.31s. (Trouvé: C, 52.02; H, 5.10; N, 4.89.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{CrN}$  calc.: C, 51.83; H, 5.02; N, 4.65%).

$[\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$  (XIb). ( $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 0.86 g ( $3 \times 10^{-3}$  mol), 20  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether 2  $\text{cm}^3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liquéfiée 2  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel, 0.93 g, est chromatographié avec éluant E/He 3/2. On isole deux produits: Fraction de tête: [ $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ ] $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0.32 g (34%), F 63°C (E/He), jaune. Fraction de queue: XIb, 0.26 g (28%), F 62°C (E/He), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.31d et 5.84d;  $\text{CH}_3\text{O}$   $\delta$  3.83s;  $\text{CH}$   $\delta$  3.41q;  $\text{CH}_3$   $\delta$  1.32d;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\delta$  2.26s. (Trouvé: C, 53.41; H, 5.43; N, 4.71.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{CrN}$  calc.: C, 53.33; H, 5.44; N, 4.44%).

$[\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$  (XIc). ( $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 0.60 g ( $2 \times 10^{-3}$  mol), 15  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether 1  $\text{cm}^3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liquéfiée 1  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel, 0.66 g, est chromatographié avec éluant E/He/Ac 4/4/1. On isole deux fractions: Fraction de tête: cette fraction est rechromatographiée avec éluant B/He 2/1. On isole deux produits: [ $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ] $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0.12 g (21%), F 96°C (E/He), jaune [18], et [ $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ] $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 0.13 g (20%), F 55°C (E/He), jaune. Fraction de queue: XIc, 0.26 g (40%), F 95°C (E/He), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.27d et 6.06d;  $\text{CH}_3\text{O}$   $\delta$  3.85s;  $\text{CH}_3$   $\delta$  1.39s;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\delta$  2.24s. (Trouvé: C, 54.61; H, 5.76; N, 4.34.  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{CrN}$  calc.: C, 54.70; H, 5.81; N, 4.25%).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$  (XId). ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ : 0.32 g ( $10^{-3}$  mol), 15  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether 1  $\text{cm}^3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liquéfiée 1  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel, 0.34 g, est chromatographié avec éluant E/He: 2/1. On isole XId, 0.32 g (91%), jaune. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) cycle compl.  $\delta$  5.45m et 6.14m; cycle non compl.  $\delta$  7.57s;  $\text{CH}$   $\delta$  4.33s;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\delta$  2.28s. (Trouvé; C, 62.16; H, 4.86; N, 3.95.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{CrN}$  calc. C, 62.24; H, 4.93; N, 4.02%).

*exo-N-Diméthylamino-1-indane chrome tricarbonyle. endo-Indanol chrome tricarbonyle* 1.08 g ( $4 \times 10^{-3}$  mol), 30  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HPF}_6$ . Ether 2  $\text{cm}^3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liquéfiée 3  $\text{cm}^3$ . Le brut réactionnel est chromatographié avec éluant E/He/Ac 9/9/1. On isole: Fraction de tête: *exo*-éthoxy-1-indane chrome tricarbonyle 0.37 g (23%), F 32°C (E/He). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{OC}_2\text{H}_5$   $\delta$  1.19t et 3.70q. (Trouvé: C, 55.58; H, 4.97.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cr}$  calc.: C, 56.37; H, 4.73%). Fraction de queue: *exo-N*-diméthylamino-1-indane chrome tricarbonyle, 0.24 g (25%),

F82°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ 2.31s; CH δ 4.17t. (Trouvé: C, 56.35; H, 4.98; N, 4.78. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>CrN calc.: C, 56.56; H, 5.08; N, 4.71%).

### Préparation des éthers

**Mode opératoire général.** La réaction est réalisée sous azote, on dissout l'alcool benchrotrénique dans le méthanol ou l'éthanol, on refroidit la solution à -14°C (bain glace/sel) et sous une bonne agitation magnétique on ajoute goutte à goutte l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. L'évolution de la réaction est suivie par CCM, éluant E/He 1/1. On arrête l'addition quand tout le produit de départ est consommé, on verse le milieu réactionnel dans de l'eau + glace, on extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur MgSO<sub>4</sub>, filtre et évapore. Le brut réactionnel est purifié sur plaques de gel de silice 7731 Merck avec comme éluant E/He 1/1.

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIa). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 1.0 g (4 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 30 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 cm<sup>3</sup>. On obtient XIIa, 0.68 g (59%), F 33°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.35d et 5.85d; *p*-CH<sub>3</sub>O δ 3.84s; CH<sub>2</sub> δ 4.17s; OCH<sub>3</sub> δ 3.53s. (Trouvé C, 50.64; H, 4.11. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 50.00; H, 4.20%).

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIb). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHOHCH<sub>3</sub>)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 1.15 g (4 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 30 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 cm<sup>3</sup>.

On obtient XIIb, 1.1 g (92%), F 61°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.34d et 5.90m; *p*-CH<sub>3</sub>O δ 3.88s; CH δ 4.11q; CH<sub>3</sub> δ 1.48d; OCH<sub>3</sub> δ 3.54s. (Trouvé C, 51.56; H, 4.99. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Cr. calc.: C, 51.66; H, 4.67%).

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIc). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.60 g (2 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 20 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 cm<sup>3</sup>. On isole deux produits: Fraction de tête: (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.06 g (11%), F 96°C (E/He) [18], jaune. Fraction de queue: XXIIc, 0.41 g (69%), F 98°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.31d et 6.04d; *p*-CH<sub>3</sub>O δ 3.90s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ 1.53s; OCH<sub>3</sub> δ 3.37s. (Trouvé C, 52.82; H, 5.30. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 53.16; H, 5.10%).

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIId). (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.32 g (10<sup>-3</sup> mol), méthanol 10 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 cm<sup>3</sup>. On obtient XIId, 0.30 g (90%), F 96°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.42m et 5.95m; cycle non compl. δ 7.65s; CH δ 5.12; OCH<sub>3</sub> δ 3.50s. (Trouvé C, 61.43; H, 4.28. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 61.08; H, 4.22%).

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIIa). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>OH)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.55 g (2 × 10<sup>-3</sup> mol), éthanol 15 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 cm<sup>3</sup>. On obtient XIIIa, 0.42 g (69%), F 32°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.37d et 5.87d; *p*-CH<sub>3</sub>O δ 3.86s; CH<sub>2</sub> δ 4.25s; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> δ 1.30t et 3.76q. (Trouvé: C, 52.20; H, 4.72. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 51.66; H, 4.67%).

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIIb). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHOHCH<sub>3</sub>)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.60 g (2 × 10<sup>-3</sup> mol), éthanol 15 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 cm<sup>3</sup>. On obtient XIIIb, 0.46 g (76%), F 63°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. δ 5.36d et 5.96m; *p*-CH<sub>3</sub>O δ 3.88m; CH δ 4.25q; CH<sub>3</sub> δ 1.49d; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> δ 1.30t et 3.78q. (Trouvé C, 53.12; H, 5.15. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 53.16; H, 5.10%).

[*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub> (XIIIc). (*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH)*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.30 g (10<sup>-3</sup> mol), éthanol 20 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 cm<sup>3</sup>. On isole deux produits: [*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]*Cr*(CO)<sub>3</sub>, 0.04 g (15%), F 96°C (E/He), jaune. XIIIc,

0.22 g (64%), F 55°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl.  $\delta$  5.22d et 5.98d; p-CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.81s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\delta$  1.44s; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $\delta$  1.17t et 3.53q. (Trouvé: C, 54.21; H, 5.42. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Cr calc.: C, 54.54; H, 5.49%).

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cr(CO)<sub>3</sub> (XIII<sub>d</sub>). (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, 0.32 g (10<sup>-3</sup> mol), éthanol 10 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 cm<sup>3</sup>. On isole XIII<sub>d</sub>, 0.32 g (91%), F 93°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl.  $\delta$  5.88m et 5.99m; cycle non compl.  $\delta$  7.67s; CH  $\delta$  5.25s; OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $\delta$  1.30t et 3.71q. (Trouvé: C, 62.53; H, 4.57. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 62.06; H, 4.63%).

*exo*-Méthoxy-1-indane chrome tricarbonyle racémique (XVI). *endo*-Indanol-1 chrome tricarbonyle (XIV), 1.08 g (4 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 20 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. 15 cm<sup>3</sup>. On obtient XVI, 0.81 g (75%), F 96°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH  $\delta$  4.62m; CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.47s. (Trouvé: C, 55.05; H, 4.23, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 54.93; H, 4.25% [15]).

(S)(+)-Méthoxy-1-indane chrome tricarbonyle (XVI), (R)(+)-Indanol-1 chrome tricarbonyle (XIV), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +60°9 (c = 2.07, CHCl<sub>3</sub>), conduit au (S)(+)-méthoxy-1 indane chrome tricarbonyle XVI (79%), F 77°C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +86° (c 2, CHCl<sub>3</sub>).

(S)(+)-méthoxy-1 indane (XVIII). La solution dans l'éther de XVI, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +86°, est exposée au soleil pendant 2 h. On filtre et évapore. On obtient le (S)(+)-méthoxy-1-indane XVIII, huile incolore, 89%, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +19°1, (c = 6.8, CHCl<sub>3</sub>).

*exo*-Méthoxy-1-*exo*-méthyl-2-indane chrome tricarbonyle (XXI). *exo*-Méthyl-2-*endo*-indanol-1 chrome tricarbonyle (XIX), 0.60 g (2.1 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 20 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. 20 cm<sup>3</sup>. On isole XXI, 0.48 g (80%), F 135°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH  $\delta$  4.36d; CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.76s; CH<sub>3</sub>  $\delta$  1.27d. (Trouvé: C, 56.44; H, 4.47. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 56.56; H, 4.41%).

*cis*-Méthoxy-1-méthyl-2-indane (XXIII). La décomplexation du XXI conduit au *cis*-méthoxy-1-méthyl-2-indane (XXIII), huile, 86%. RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>3</sub>  $\delta$  1.18d; CH(OCH<sub>3</sub>)  $\delta$  4.59d; CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.58s.

(S)(+)-*exo*-Méthoxy-1-tétraline chrome tricarbonyle (XXVI). (R)(-)-*endo*-Tétralol-1 chrome tricarbonyle (XXIV), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> -20°, 0.40 g (1.4 × 10<sup>-3</sup> mol), méthanol 25 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. 20 cm<sup>3</sup>. Le brut réactionnel est chromatographié avec E/He 3/2. On isole deux produits: Fraction de tête: dihydro-1,2 naphthalène chrometricarbonyle (XXVII): 0.18 g (46%), F 106°C (E/He), jaune, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> -1173° (c 1, CHCl<sub>3</sub>). RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl.  $\delta$  5.39s; CH=CH  $\delta$  6.28s; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>  $\delta$  2.59m. (Trouvé: C, 58.58; H, 3.88. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cr calc.: C, 58.66; H, 3.78% [26]). Fraction de queue: XXVI, 0.22 g (51%), F 84°C (E/He), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +110° (c 1, CHCl<sub>3</sub>). RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH  $\delta$  4.34m; CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.57s. (Trouvé: C, 57.77; H, 4.66. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 56.57; H, 4.41%).

#### Préparation des *exo*-indanols et *exo*-tétralol chrome tricarbonyles

*exo*-Indanol-1-chrome tricarbonyle (XV). La réaction est réalisée sous atmosphère d'azote. On introduit dans un ballon 15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. et 15 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. On refroidit à -30°C et sous une bonne agitation on ajoute doucement une solution d'*endo*-indanol-1 chrome tricarbonyle (XIV), 0.50 g (1.85 × 10<sup>-3</sup> mol), dans 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 min). Une coloration violette apparaît. On verse ensuite rapidement le milieu réactionnel dans de l'eau + glace, on extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur MgSO<sub>4</sub>, filtre et évapore. Le brut réactionnel est

chromatographié sur plaques avec comme éluant E/He 3/2. On isole l'*exo*-indanol XV, 0.25 g (50%), F 89°C (E/He) (litt. [15] F 87–88°C), jaune. (Trouvé: C, 53.03; H, 3.70. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 53.34; H, 3.73%).

(S)(+)-Indanol-1 chrome tricarbonyle (XV). Même mode opératoire que celui de la préparation de l'*exo*-indanol (XV) racémique. (R)(+)-Indanol-1 chrome tricarbonyle  $[\alpha]_D^{22} +60^{\circ}9$ : 0.60 g ( $2.2 \times 10^{-3}$  mol). On isole le (S)(+)-indanol-1 (XV), 0.33 g (55%), F 94°C (E/He), jaune,  $[\alpha]_D^{22} +81^{\circ}3$  (c 2, CHCl<sub>3</sub>). (Trouvé: C, 53.47; H, 3.73. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cr calc. C, 53.34; H, 3.79%).

(S)(+)-Indanol-1 (XVII). La décomplexation de (S)(+)-indanol-1 chrome tricarbonyle (XV) conduit à (S)(+)-indanol-1 (XVII, 75%), F 72°C (E/He),  $[\alpha]_D^{22} +31^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>) (Litt. [16]  $[\alpha]_D^{22} +34^{\circ}$ , F 72°C).

*exo*-Méthyl-2-*exo*-indanol-1 chrome tricarbonyle (XX). Même mode opératoire que celui de la préparation de l'*exo*-indanol (XV). *exo*-Méthyl-2-*endo*-indanol-1 (XIX): 0.70 g ( $2.46 \times 10^{-3}$  mol). On isole l'*exo*-méthyl-2-*exo*-indanol-1 (XX), 0.60 g (85%), F 110°C (E/He), jaune. RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH δ 4.92 md; OH δ 1.97md; CH<sub>3</sub> δ 1.24d. (Trouvé: C, 55.62; H, 4.70. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cr calc. C, 54.93; H, 4.25%).

*cis*-Méthyl-2-indanol-1 (XXII). La décomplexation de l'*exo*-méthyl-2-*exo*-indanol-1 (XX) conduit au *cis*-méthyl-2-indanol-1 (XXII), 82%, F 46°C (Pe), incolore. RMN (CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>3</sub> δ 1.13d, CH(OH) δ 5.18d; OH δ 1.79s [17].

(S)(+)-*exo*-Tétralol-1 chrome tricarbonyle (XXV). Même mode opératoire que celui de la préparation de l'*exo*-indanol (XV). (R)(–)-*endo*-Tétralol-1 chrome tricarbonyle (XXIV),  $[\alpha]_D^{22} -20^{\circ}$ , 0.54 g ( $1.9 \times 10^{-3}$  mol). Le brut réactionnel est chromatographié avec éluant E/H 1/1. On isole deux produits: Fraction de tête: dihydro-1,2 naphthalène chrome tricarbonyle (XXVII), 0.08 g (15%), F 106°C (E/He),  $[\alpha]_D^{22} -1188^{\circ}$  (c = 1, CHCl<sub>3</sub>). Fraction de queue: (S)(+)-*exo*-Tétralol-1 (XXV), 0.26 g (49%), F 69°C (E/He),  $[\alpha]_D^{22} +123^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>). RMN (CDCl<sub>3</sub>) OH δ 2.23md. (Trouvé: C, 55.42; H, 4.53. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 55.17; H, 3.91%).

(S)(+)-Tétralol-1 (XXVIII). La décomplexation de XXV conduit au (S)(+)-tétralol-1 (XXVIII), 67%), huile incolore,  $[\alpha]_D^{22} +27^{\circ}9$  (c 2.4, CHCl<sub>3</sub>) (Litt. [16]  $+26^{\circ}8$ ).

Phényl-1 éthanol chrome tricarbonyle S(+) (XXX). Il est préparé selon la méthode de Downer et Kenyon [25] transformée et appliquée à l'alcool chrome tricarbonyle. On laisse réagir pendant deux semaines dans 300 ml de pyridine, 40 g (0.15 mol) de phényl-1 éthanol chrome tricarbonyle racémique avec 75 g (0.75 mol) d'anhydride phtalique. La solution est ensuite versée dans l'eau, que l'on acidifie par HCl conc. et extrait le produit à l'éther. La phase étherée est d'abord lavée avec HCl 1/10 puis à l'eau. On extrait ensuite l'acide par NaHCO<sub>3</sub> 10% puis on acidifie par HCl, une huile jaune surnage la solution, on l'extrait par l'éther. Après séchage et évaporation on obtient 55 g d'acide jaune, F 143°C.

Dédoublément. On solubilise à chaud 31.4 g (0.08 mol) d'acide ester dans 3 l d'acétonitrile, on ajoute 25.6 g (0.08 mol) de L-strychnine et on chauffe le mélange à ébullition puis on filtre et on laisse recristalliser le sel. On obtient 23.7 g de sel, F 198°C,  $[\alpha]_D^{22} -17^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>), la seconde recristallisation donne 15 g de sel, F 198°C,  $[\alpha]_D^{22} -9^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>). On traite ensuite le sel par 400 ml de HCl 1/10 et on extrait l'acide libéré à l'éther. Après lavage et évaporation on obtient 8.1 g d'acide que l'on recristallise deux fois dans E/He, on obtient 6 g

d'acide, F 120°C,  $[\alpha]_D^{22} +42^\circ$  (c 2, CHCl<sub>3</sub>). On traite ensuite l'acide par la soude à 20% et on extrait l'alcool formé à l'éther. Après évaporation on obtient 3.35 g d'alcool complexé XXX, F 27°C (E/He),  $[\alpha]_D^{22} -18^\circ$  (c 2.1, CHCl<sub>3</sub>). La décomplexation au soleil dans l'éther de cet alcool conduit à l'alcool non complexé, huile,  $[\alpha]_D^{22} -40^\circ 3$  (c 6.5, MeOH), de pureté optique 89% (Litt. [20]  $[\alpha]_D^{22} -45^\circ 5$  (c 4.91, MeOH).

*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> (XXXII)*. La réaction se fait selon le mode opératoire général décrit en haut. Alcool ( $[\alpha]_D^{22} +18^\circ$ ): 0.77 g ( $3 \times 10^{-3}$  mol), MeOH 30 cm<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 ml. Après évaporation on obtient 0.75 g d'éther pratiquement pur, on le purifie sur plaques, éluant E/He 1/1. On obtient finalement l'éther XXXII, F 57°C,  $[\alpha]_D^{22} -43^\circ 1$  (c 2, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). RMN (CDCl<sub>3</sub>) cycle compl. vers  $\delta$  5.34m; CH<sub>3</sub>  $\delta$  1.39d, CH  $\delta$  4.01q; CH<sub>3</sub>O  $\delta$  3.43s. (Trouvé: C, 53.02; H, 4.45. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cr calc.: C, 52.94; H, 4.44%). La décomplexation au soleil dans l'éther conduit à l'éther non complexé XXXIII, huile,  $[\alpha]_D^{22} -82^\circ 6$  (rac. comme solvant) de pureté optique 64% (Litt. [21]  $[\alpha]_D^{28} +128^\circ 3$  (sans solvant)).

*Retour au phényl-1 éthanol chrome tricarbonyle (XXXIV)*. Dans un ballon sous atmosphère inert (N<sub>2</sub>), on refroidit à -30°C un mélange de 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. et 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sous une bonne agitation on ajoute 0.30 g ( $1.1 \times 10^{-3}$  mol) d'alcool XXX  $[\alpha]_D^{22} +18^\circ$  dissous dans 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 30s après addition complète on ajoute de la glace pilée dans le mélange, l'alcool se reforme sans trace de décomplexation, on l'extrait à l'éther et on le purifie sur plaque avec éluant E/He 2/3. On obtient finalement 0.13 g d'alcool complexé,  $[\alpha]_D^{22} +7^\circ 6$  (c 6.5, CHCl<sub>3</sub>), de pureté optique 42%.

## Remerciements

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour son soutien financier.

## Bibliographie

- 1 Voir par exemple H. Alper (Ed.), *Transition Metals Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 1, 1976 et vol. II, 1978, Academic Press New York, London; *Place of Transition Metals in Organic Synthesis*, New-York Academy of Sciences, 1977, Vol. 295.
- 2 (a) L. Haynes et R. Pettit, dans G.A. Olah and P.R. Schleyer (Eds.), *Carbonium Ions*, vol. 5, Wiley, New-York, 1975; (b) M. Cais, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 435.
- 3 (a) J.D. Fitzpatrick, L. Watts et R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1299; (b) C.S. Eschbach, D. Seyferth et P.C. Reeves, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 363.
- 4 (a) D. Seyferth, G.H. Williams et J.E. Hallgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 266; (b) D. Seyferth, G.H. Williams and D.D. Traficante, *ibid.*, 96 (1974) 604; (c) D. Seyferth, C.S. Eschbach et M.O. Nestle, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) C11.
- 5 (a) A.G. Ginzburg, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) C27; (b) N.M. Loim, L.A. Malutschenko, Z.N. Parnes et D.N. Kursanov, *ibid.*, 108 (1976) 363; (c) N.M. Loim, P.V. Petrovskii, V.I. Robas, Z.N. Parnes et D.N. Kursanov, *ibid.*, 117 (1976) 265; (d) A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, P.V. Petrovskii, Sh.G. Kasumov, G.A. Panosyan et D.N. Kursanov, *ibid.*, 121 (1976) 381.
- 6 (a) J.D. Holmes, D.A.K. Jones et R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 324; (b) D.K. Wells et W.S. Trahanovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5870.
- 7 R.F. Lockwood et K.M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 4163.
- 8 E.A. Hill et R. Wiesner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 509.
- 9 (a) J.C. Ware et T.G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2304; (b) D. Seyferth et G.H. Williams, *ibid.*, 95 (1973) 266; (c) M. Acampora, A. Ceccon, M. Dal Farra et G. Giacometti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 871; (d) A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, P.V. Petrovskii, Sh. G. Kasumov, G.A. Panosyan et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 381.
- 10 (a) G. Jaouen et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2009; (b) G. Jaouen, B. Caro et J.Y. Le



- Bihan, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 274 (1972) 902; (c) W.R. Jackson et T.R.B. Mitchell, J. Chem. Soc. B. (1969) 1228.
- 11 (a) N.C. Deno, P.T. Groves, J.J. Jaruzelski et M.N. Lugasch, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4719 (1960); (b) D.K. Wells et W.S. Trahanovsky, *ibid.*, Soc., 91 (1969) 5870.
  - 12 (a) D. Seyferth et C.S. Eschbach, J. Organometal. Chem., 94 (1975) C5; (b) D. Seyferth, J.S. Marola et C.S. Eschbach, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 4124.
  - 13 H.H. Freeman dans G.A. Olah et P.V.R. Schleyer (Eds.), Carbonium Ions, vol. IV, Wiley Interscience, New-York, 1973.
  - 14 G. Jaouen, Ann. Acad. Sci. New-York, 295 (1977) 59.
  - 15 D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings et T.R.B. Mitchell, J. Chem. Soc. B. (1969) 1204.
  - 16 W.R. Jackson et C.H. McMullen, J. Chem. Soc., (1965) 1170.
  - 17 G. Jaouen et A. Meyer, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4667.
  - 18 S. Top et G. Jaouen, J. Organometal. Chem., 182 (1979) 381.
  - 19 (a) D.J. Cram, K.R. Kopecky, F. Hauck et A. Langemann, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5754; (b) D.J. Cram, C.A. Kingsbury et B. Rickborn, *ibid.*, 83 (1961) 3688.
  - 20 R. Huisgen et C. Rüchardt, Ann., 601 (1956) 21.
  - 21 K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 4043.
  - 22 N. Kornblum, W.J. Jones et D.E. Hardies, J. Org. Chem., 30 (1965) 1654.
  - 23 W.S. Trahanovsky et R.J. Card, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2897.
  - 24 M. Acampora, A. Cecon, M. Dalfarra, G. Giacometti et G. Rigatti, J. Chem. Soc., Perkin II, (1977) 483.
  - 25 E. Downer et J. Kenyon, J. Chem. Soc., (1939) 1156.
  - 26 F. Falk, K. Schlögl et W. Steyrer, Monatsch. Chem., 97 (1966) 1029.