

FONCTIONNALISATION BENZYLIQUE EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE. INFLUENCE DES SUBSTITUANTS DIAKYLAMINO ET CHLORO SUR LA RÉGIOSPÉCIFICITÉ ET LA STÉRÉOSPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION

J. BROCARD*, L. PELINSKI et J. LEBIBI

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

(Reçu le 21 janvier 1986)

Summary

meta-Dialkylamino- or *meta*-chloro-toluenetricarbonylchromium complexes are much more reactive towards aldehydes in a basic medium than the corresponding *para*-substituted complexes. If two potential sites of attack, namely the *meta* and *para* positions of the C₆H₅ ring are present in the same molecule only *meta*-substituted hydroxymethyl products are formed. Dialkylaminoindanetricarbonylchromium is a good example to show the stereochemical scope of this reaction since the alicyclic complex obtained results from both a regiospecific and stereospecific addition of the carbonyl compound in *exo* position.

Résumé

Les *méta* dialkylamino, ou chloro, toluènes chrome tricarbonyle réagissent en milieu basique avec les aldéhydes alors que leurs homologues *para* restent inertes ou peu réactifs. Lorsque la molécule arène chrome tricarbonyle possède deux sites benzyliques d'attaque potentiels *méta* et *para*, seul le carbone benzylique en position *méta* par rapport au groupement dialkylamino, ou chloro, est attaqué. L'utilisation du dialkylamino-4 indane chrome tricarbonyle montre, en plus de la régiospécificité *méta*, une stéréospécificité *anti* par rapport au greffon Cr(CO)₃.

Les arènes chrome tricarbonyle constituent un exemple de complexes organométalliques permettant des réactions difficiles ou impossibles par les voies classiques de la synthèse organique. L'introduction sur l'arène du greffon Cr(CO)₃ augmente la réactivité des atomes ou des fonctions en position benzylique et, de plus, confère à la molécule une troisième dimension. Cette structure tridimensionnelle permet l'étude des exigences stéréochimiques de la réaction.

L'effet fortement électro attracteur du groupement Cr(CO)₃ facilite la déprotonation benzylique des arènes chrome tricarbonyle par action d'une base. Par action de

TABLEAU 1^a

RENDEMENTS DE LA CONDENSATION DES TOLUÈNES CHROME TRICARBONYLE SUBSTITUÉS AVEC LE FORMALDÉHYDE ET LE BENZALDÉHYDE

Complexe	R = Ph	R = H		
	Alcool 3	Alcool 2	Ethylénique 4	Alcool éthylénique 5
1a	48%			
	3a			
1b^b	51%	34%	14%	8%
	3b	2b	4b	5b
1c	60%	25%	0%	32%
	3c	2c		5c
1d	0%			
1e^b	10%	10%	0%	0%
	3e	2e		5e
1f	26%	13%	0%	16%
	3f	2f		5f

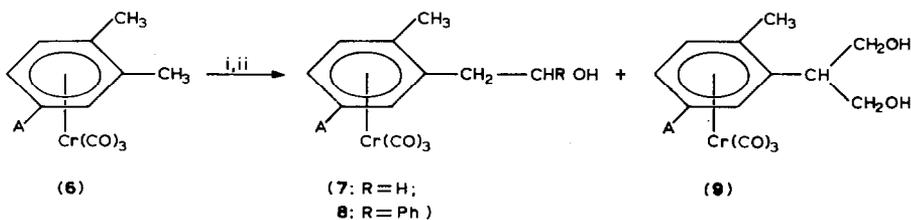
^a Les rendements reportés ne tiennent pas compte du produit de départ non transformé dont on récupère de 10 à 30%. ^b Ces produits ont été obtenus dans réf. 4. Les résultats reportés ici correspondent à la réaction d'une mole de complexe pour une mole de formaldéhyde.

plexes *méta* disubstitués **1a**, **1b**, **1c** sont équivalents ou supérieurs à 50% alors que la série des complexes *para* comporte des complexes inertes **1d** ou peu réactifs **1e**, **1f**.

Une seconde variation de réactivité apparaît dans la série des complexes *méta* ainsi que dans la série *para*. La comparaison, dans une même série, montre une augmentation des rendements lorsque l'on passe d'un complexe portant un substituant N(CH₃)₂ ou OCH₃ à un substituant Cl. La plus grande réactivité des complexes chlorés se traduit également par l'obtention d'une proportion supérieure d'alcool éthylénique provenant d'une deuxième attaque suivie de déshydratation.

Régiospécificité

Lorsque deux sites d'attaque potentiels en *méta* et en *para* par rapport à l'hétéro atome N ou Cl sont présents dans la même molécule **6a**, **6b**, **6c** seul le méthyle en

**6a:** A = N(CH₃)₂**6b:** A = OCH₃**6c:** A = Cl**6g:** A = CO₂-t-Bu**7a:** A = N(CH₃)₂, R = H**7b:** A = OCH₃, R = H**7c:** A = Cl, R = H**8b:** A = OCH₃, R = Ph**8c:** A = Cl, R = Ph**9a:** A = N(CH₃)₂**9b:** A = OCH₃**9c:** A = Cl

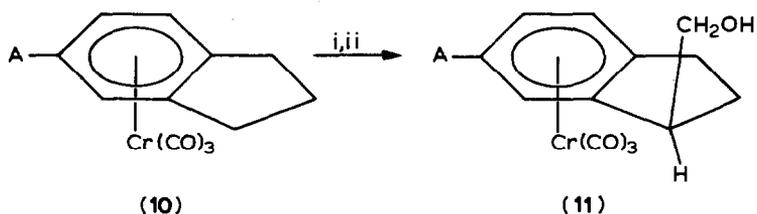
(i = t-BuOK; ii = RCHO)

SCHEMA 2

TABLEAU 2

RENDEMENTS DE LA CONDENSATION DES XYLÈNES CHROME TRICARBONYLE AVEC LE FORMALDÉHYDE ET LE BENZALDÉHYDE

Complexe	R = Ph	R = H	
	Alcool 8	Alcool 7	Diol 9
6a		26%	20%
6b	21%	18%	15%
6c	40%	18%	25%

10a: A = N(CH₃)₂10b: A = OCH₃

10i: A = H

11a: A = N(CH₃)₂ Rdt = 53%11b: A = OCH₃ [4]

11i: A = H [3]

(i = *t*-BuOK; ii = RCHO)

SCHEMA 3

position *mé*ta entre en réaction (Schéma 2): Les substituants N(CH₃)₂ et Cl agissent aussi efficacement que OCH₃ [4] sur l'orientation de l'attaque. Les résultats de cette réaction sont rapportés dans le Tableau 2.

La régiosélectivité des attaques sur le noyau aromatique des arènes chrome tricarbonyle a été reliée à la préférence conformationnelle du complexe [6-11]. L'effet électronique ou conformationnel, dont l'influence détermine la régiosélectivité des attaques benzyliques sera mis en évidence dans un prochain mémoire.

Stéréospécificité

La stéréospécificité de la réaction est prouvé de façon démonstrative en utilisant des complexes substitués de l'indane 10 (Schéma 3).

Seul le produit portant le groupement hydroxyméthyle en *anti* par rapport au greffon Cr(CO)₃ est obtenu, même lorsque l'on utilise un excès de base et de formaldéhyde.

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 RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP60. Les spectres de masse ont été réalisés sur une spectromètre quadripolaire RIBER 10-10 par introduction directe.

Complexation des arènes

Les complexes sont préparés par la méthode de Pauson [12]. L'arène et le chrome hexacarbonyle sont chauffés sous azote. Au bout de 48 à 72 h on filtre le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ restant et on évapore les solvants. L'huile jaune précipite par addition d'hexane.

Condensation

Le mode opératoire de réf. 3 a été utilisé. L'arène chrome tricarbonyle est mélangé avec t-BuOK et l'aldéhyde dans le DMSO. Après 30 à 60 min à température ambiante on hydrolyse et extrait. La composition du mélange réactionnel est déterminée par CCM. Les différents constituants sont séparés sur colonne de gel de silice 60F₂₅₄ Merck.

Méthyl-3 diméthylamine benzène chrome tricarbonyle (1a). La condensation directe de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sur la *méto* toluidine conduit avec un rendement quantitatif au complexe chrome tricarbonylé correspondant *F* 138°C. L'alkylation de ce dernier par CH_3I en présence de NaH/DMF , fournit **1a**. Rdt. 90%; *F* 161°C. RMN (CDCl_3): 2.24 (O- CH_3 , s); 2.89 (N(CH_3)₂, s); 4.75–5.60 ppm (C_6H_5 -Cr, m).

Méthyl-3 chloro benzène chrome tricarbonyle (1c). Rdt. 62%; *F* 64°C. RMN (CDCl_3): 5.57–4.82 (C_6H_4 -Cr, m); 2.24 ppm (CH_3 , s).

Méthyl-4 diméthylamine benzène chrome tricarbonyle (1d). La complexation de la *para*-toluidine par le chrome hexacarbonyle donne le complexe correspondant: Rdt. 86%, *F* 157°C. Son alkylation par CH_3I (NaH/DMF) donne **1d**. Rdt. 90%; *F* 108–110°C. RMN (CDCl_3): 2.07 (CH_3 , s); 2.88 (N(CH_3)₂, s); 4.81–5.49 ppm (C_6H_5 -Cr, AB, J_{AB} 7 Hz).

Méthyl-4 chloro benzène chrome tricarbonyle (1f). Rdt. 56%; *F* 92°C. RMN (CDCl_3): 5.57–5.19 (C_6H_5 -Cr, m); 2.10 ppm (CH_3 , s).

(Chloro-3 phényle chrome tricarbonyle)-2 éthanol (2c). Rdt. 29%; huile. IR (CHCl_3): 3700, 3640 ($\nu(\text{OH})$); 1980, 1920 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). RMN (CDCl_3): 5.54–4.78 (C_6H_4 -Cr, m); 3.67 (CH_2O , t (D_2O), J 6 Hz); 2.31 ppm (CH_2 , t (D_2O), J 6 Hz). Masse: 292 (M^+ ; 0.9); 208 ($M - 3\text{CO}$; 0.9); 156 ($M - 3\text{CO} - \text{Cr}$; 0.5); 108 (100); 97 (44.6); 52 (Cr; 1.2).

(Chloro-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (2f). Huile. Rdt. 13%. IR (CHCl_3): 3680, 3620 ($\nu(\text{OH})$); 1970, 1900 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). RMN (CDCl_3): 5.46 (C_6H_4 -Cr, s); 3.84 (CH_2O , t (D_2O), J 6 Hz); 2.52 (CH_2 , t (D_2O), J 6 Hz); 2.27 ppm (OH). Masse: 292 (M^+ ; 1.2); 208 ($M - 3\text{CO}$; 4.1); 156 ($M - 3\text{CO} - \text{Cr}$; 12.5); 121 (100); 91 (75.2); 52 (Cr; 11.1).

(Diméthylamino-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (3a). Huile. Rdt. 48%. IR (CHCl_3): 3618 ($\nu(\text{OH})$); 1950, 1870 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). RMN (CDCl_3) mélange diastéréoisomères: 1.92 (OH); 2.81 et 2.83 (N(CH_3)₂, s); 2.85 (CH_2 , m); 4.96 (CH, m); 4.54–5.55 ppm (C_6H_5 -Cr, m). Masse: 377 (M^+ , 1.5%); 293 ($M^+ - 3\text{CO}$, 16%); 241 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 39%); 135 (100%); 77 (24%); 52 (20%).

(Chloro-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (3c). Huile. Rdt. 60%. RMN (CDCl_3): 7.03 (C_6H_5); 4.77 (C_6H_4 -Cr, m); 4.12 (CH, m); 2.65 ppm (CH_2 , d).

(Chloro-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (3f). Huile. Rdt. 26%. RMN (CDCl₃): 7.3 (C₆H₅, s); 5.26–5.37 (C₆H₄-Cr, m); 4.81 (CH, t (D₂O), *J* 6 Hz); 2.61 ppm (d, CH₂, *J* 6 Hz); 2.18 ppm (OH).

(Chloro-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 propénol (5c). Rdt. 32%; *F.* 68°C. IR (CCl₄): 3620 (ν (OH)); 1920, 1980 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 5.55 (C₆H₄-Cr et C=CH₂, m); 4.4 ppm (CH₂O, m). Masse: 3.4 (*M*⁺; 13.0); 248 (*M* - 2CO; 6.4); 220 (*M* - 3CO; 37.5); 168 (*M* - 3CO - Cr; 2.6); 115 (56); 52 (Cr; 100).

(Chloro-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 propénol (5f). *F.* 92°C; Rdt. 16%. IR (CCl₄): 3620(f) (ν (OH)); 1980, 1930 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 5.82–5.41 (C₆H₄-Cr + C=CH₂, m); 4.32 ppm (CH₂O, s). Masse: 304 (*M*⁺; 6.4); 248 (*M* - 2CO; 2.5); 220 (*M* - 3CO; 19.6); 168 (*M* - 3CO - Cr; 9.2); 115 (56.4); 52 (Cr; 100).

Diméthyl-3,4 diméthylamino benzène chrome tricarbonyle (6a). Le diméthyl-3,4 aniline chrome tricarbonyle est obtenu par complexation du précurseur aromatique avec Cr(CO)₆. Rdt. 100%, *F.* 140°C. L'alkylation par CH₃I (NaH/DMF) fournit 6a. Rdt. 86%; *F.* 127°C. RMN (CDCl₃): 2.05 (CH₃ *para*, s); 2.24 (CH₃ *mé*ta, s); 2.84 (N(CH₃)₂, s); 4.63–5.60 ppm (C₆H₅-Cr, m).

Diméthyl-3,4 chloro benzène chrome tricarbonyle (6c). Rdt. 31%; *F.* 86°C. RMN (CDCl₃): 5.38 (Cr-C₆H₃, s); 2.23 (CH₃, s); 2.07 ppm (CH₃, s).

(Diméthylamino-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (7a). Rdt. 26%. Cristallisé hors solvant *F.* 96°C. IR (CHCl₃): 3625 cm⁻¹ (ν (OH)); 1950, 1865 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 2.0 ppm (OH); 2.08 ppm (CH₃ *para*, s); 2.50–3 ppm (O-CH₂, m); 4.68–5.60 (C₆H₅-Cr, m). Masse: 315 (*M*⁺, 2.5%); 231 (*M*⁺ - 3CO, 23%); 213 (*M*⁺ - 3CO - H₂O, 6%); 179 (*M*⁺ - Cr(CO)₃, 100%); 148 (67); 134 (44%); 105 (22%); 91 (26%); 77 (33%); 52 (22%).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (7c). Huile. Rdt. 18%. IR (CHCl₃): 3700, 3640 (ν (OH)); 1980, 1900 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 5.52–5.38 (C₆H₃-Cr, m); 3.86 (m, CH₂O); 2.55–2.82 (m, CH₂); 2.13 ppm (s, CH₃).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (8c). Huile. Rdt. 40%. RMN (CDCl₃): 7.33 (C₆H₅); 5.45–5.34 (m; C₆H₃Cr); 5.02 (CH, m); 2.67 (m; CH₂); 2.16 ppm (s, CH₃).

(Diméthylamino-3 méthyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 hydroxyméthyl-2 éthanol (9a). Rdt. 20%. Cristallise dans le mélange CHCl₃ hexane (1/3) *F.* 129°C. IR (CHCl₃): 3620 (ν (OH)); 1950; 1865 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 2 (OH); 2.11 (CH₃ *para*, s); 2.83 (N(CH₃)₂, s); 3.04 (CH, m); 3.95 (CH₂OH, d, *J* 4.76 Hz); 4.20 (CH₂-OH, d, *J* 3.55 Hz); 4.69–5.50 ppm (C₆H₅-Cr, m). Masse: 345 (*M*⁺, 2%); 289 (*M*⁺ - 2CO; 1.7%); 261 (*M*⁺ - 3CO, 36%); 213 (24); 209 (*M*⁺ - Cr(CO)₃, 100%); 179 (37); 160 (37); 148 (36); 134 (53); 91 (33%); 77 (41%); 58 (55%); 52 (31%).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 hydroxy méthyl-2 éthanol (9c). *F.* 92°C; Rdt. 25%. IR (CHCl₃): 3680, 1620 (ν (OH)); 1970, 1890 cm⁻¹ (ν (CO)). RMN (CDCl₃): 5.81–5.17 (C₆H₃-Cr, m); 3.95 (CH₂O, m); 2.89 ppm (CH, m); 2.10 ppm (CH₃, s). Masse: 336 (*M*⁺; 1.2); 280 (*M* - 2CO; 1.3); 252 (*M* - 3CO; 25.1); 220 (*M* - 3CO - Cr; 10.8); 152 (88.6); 117 (100); 91 (75.3); 52 (Cr; 74.6).

Diméthylamino-5 indane chrome tricarbonyle (10a). La complexation par Cr(CO)₆ de l'amino-5 indane donne le complexe correspondant (100%). L'alkylation par CH₃I (NaH/DMF) fournit 10a. Rdt. 90%; *F.* 139°C. RMN (CDCl₃): 2.07–2.69 (CH₂-CH₂-CH₂, massif complexe; 2.86 (N(CH₃)₂, s); 4.67–5.77 ppm (C₆H₃-Cr, m).

Hydroxyméthyl-1 diméthylamino-6 indane chrome tricarbonyle anti (11a). Rdt. 38%; cristallise dans le mélange CHCl_3 /hexane (1/4); F 75°C. IR (CHCl_3): 3622 ($\nu(\text{OH})$); 1955, 1870 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). RMN (CDCl_3): 1.90–3.22 ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$, massif complexe); 2.53 (OH); 4.68–5.77 ppm ($\text{C}_6\text{H}_3\text{--Cr}$, m). Masse: 327 (M^+ ; 4.5%); 271 ($M^+ - 2\text{CO}$; 2%); 243 ($M^+ - 3\text{CO}$, 51%); 191 ($M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$; 90%); 160 (100%); 144 (28%); 115 (56%); 77 (14%); 52 (35%).

Bibliographie

- 1 G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 813.
- 2 J. Blagg, S. Davies et B. Mobbs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 619.
- 3 L. Lebib, J. Brocard et D. Couturier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1982) 357.
- 4 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2207.
- 5 J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.
- 6 W. Jackson, W. Jennings, S. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1214.
- 7 A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Reson.*, (1980) 426.
- 8 T. Albright et B. Carpenter, *Inorg. Chem.*, (1980) 3092.
- 9 J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 211 (1981) 147.
- 10 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *J. Organomet. Chem.* (1983), 255, 317.
- 11 M. Semmelhack, J. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong et B. Carpenter, *Organometallics*, 2 (1983) 467.
- 12 C. Mahaffy et P. Pauson, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 154.