

ETUDE CONFORMATIONNELLE DU DIMETHYL-2,3- TRISOPROPYLSILYLOXYBENZENETRICARBONYLCHROME ET REGIOSELECTIVITE DE SA LITHIATION *

J. LEVISALLES, F. ROSE-MUNCH *, E. ROSE *, A. SEMRA, J. GARCIA ORICAIN,

*Laboratoire de Chimie Organique, Tour 45, 4 Place Jussieu, UA 408 Université Pierre et Marie Curie,
75252 Paris Cedex 05 (France)*

Y. JEANNIN et F. ROBERT

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, UA 419, 4 Place Jussieu,
Université Pierre et Marie Curie 75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 12 décembre 1986)

Summary

In the solid state, 2,3-dimethyltriisopropylsilyloxybenzenetricarbonylchromium adopts an almost eclipsed conformation with respect to the siloxy group, and in solution the major conformer has the same conformation. Lithiation of this complex occurs regioselectively at the *meta* position towards the siloxy group.

Résumé

Le diméthyl-2,3 triisopropylsilyloxybenzènetricarbonylchrome adopte une conformation presque éclipsée au groupe silyloxy à l'état solide, en solution le conformère majoritaire possède la même conformation. La lithiation de ce complexe s'effectue régiosélectivement en *meta* du groupe silyloxy.

La lithiation de méthoxybenchrotrènes * [3] s'effectue régiosélectivement en *ortho* des groupes méthoxy comme dans le cas des arènes libres correspondants [4]. Par exemple, le vétratrole tricarbonylchrome est lithié en position *ortho* des groupes méthoxy pour conduire après traitement à Me₃SiCl au triméthylsilyl-3 et au bis(triméthylsilyl)-3,6 vétratroletricarbonylchrome [5].

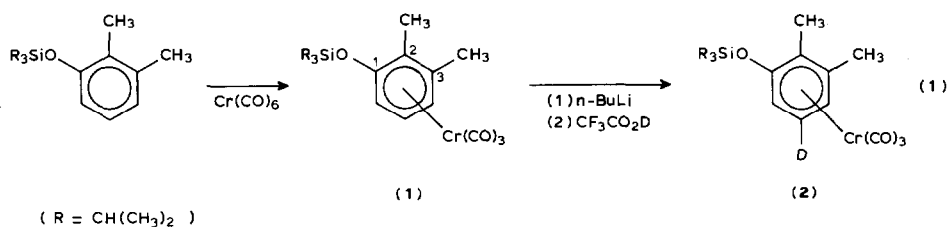
Lors d'une étude récente, nous avons synthétisé le diméthyl-2,3 deutéro-5 triisopropylsilyloxybenzenetricarbonylchrome [6]. Ce complexe est obtenu à partir du

* Dédié au Professeur Jean Tirouflet, à l'occasion de son départ à la retraite.

* Le terme benchrotrène a été proposé pour désigner les complexes arènetricarbonylchrome. Ce néologisme représente une abréviation de BENzène CHROme TRICarbonyle [1,2].

diméthyl-2,3 triisopropylsilyloxybenzenetricarbonylchrome (1) par lithiation au $n\text{-BuLi}$ suivie d'un traitement à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ (éq. 1).

L'objet de cet article consiste en l'étude conformationnelle du complexe 1 tant en solution par spectroscopie RMN qu'à l'état solide par étude radiocristallographique et en l'étude de la régiosélectivité de la lithiation de dérivés benchrôntréniques en fonction de la conformation de ces derniers.



Etude conformationnelle du complexe 1 en solution

Il est connu que les protons en *ortho* des groupes alkoxy ou silyloxy résonnent à un champ plus faible que les protons en *para* de ces groupes [5,20]. De manière à le prouver définitivement dans le cas du complexe 1, un spectre de RMN ^{13}C , avec découplage sélectif d'un proton confirme que le carbone qui résonne à 90.46 ppm est couplé à l'hydrogène dont le déplacement chimique est de 5.08 ppm. Un spectre RMN ^{13}C non découplé du complexe 1 indique un couplage entre le carbone C(4) et le méthyle en C(3). Le multiplet à 90.46 ppm se présente sous forme d'un massif à

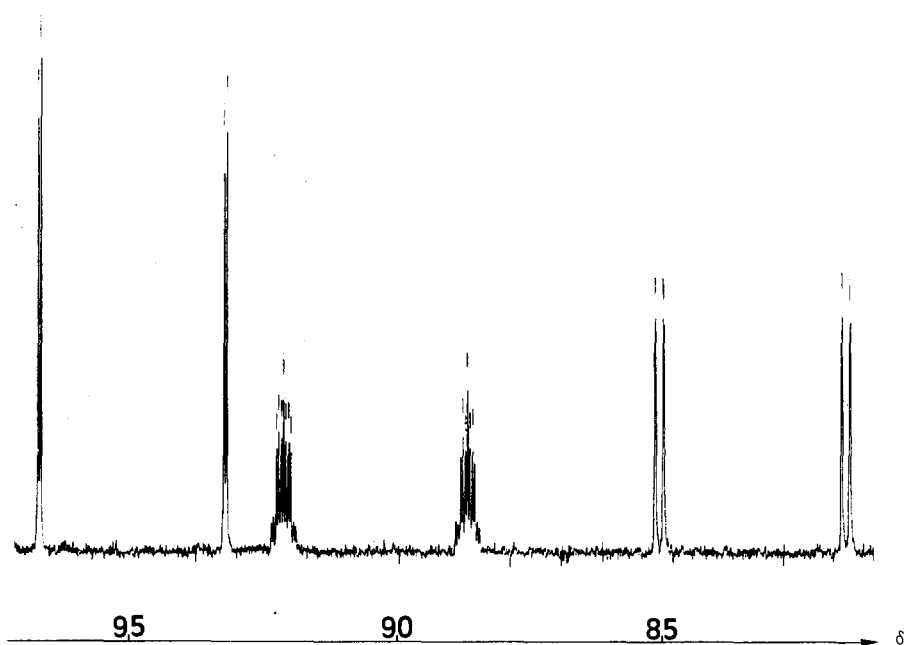


Fig. 1. Spectre de RMN ^{13}C non découplé du complexe 1 ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$, δ en ppm).

TABLEAU 1
COORDONNEES ATOMIQUES

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{eqv}
Cr(1)	0.0080(1)	0.14191(5)	-0.10966(8)	0.0623
C(1)	-0.0419(8)	0.1361(3)	-0.2220(5)	0.0777
O(1)	-0.0727(7)	0.1318(3)	-0.2951(4)	0.1122
C(2)	-0.1245(8)	0.1858(3)	-0.1202(6)	0.0833
O(2)	-0.2103(6)	0.2131(3)	-0.1291(5)	0.1226
C(3)	0.1037(7)	0.1987(3)	-0.1195(5)	0.0789
O(3)	0.1677(6)	0.2340(3)	-0.1242(5)	0.1147
C(4)	0.1846(6)	0.1089(3)	-0.0173(4)	0.0615
O(4)	0.3030(4)	0.1269(2)	0.0019(3)	0.0682
C(5)	0.1055(7)	0.1278(3)	0.0260(5)	0.0685
C(6)	-0.0173(8)	0.1090(4)	0.0048(5)	0.0845
C(7)	-0.0630(8)	0.0719(4)	-0.0586(5)	0.0832
C(8)	0.0135(7)	0.0536(3)	-0.1037(5)	0.0705
C(9)	0.1396(7)	0.0724(3)	-0.0844(4)	0.0662
C(10)	-0.036(1)	0.0136(4)	-0.1721(6)	0.1035
C(11)	0.2259(9)	0.526(4)	-0.1299(6)	0.0968
Si(1)	0.4270(2)	0.1275(1)	0.0868(1)	0.0681
C(12)	0.434(1)	0.1913(4)	0.1439(6)	0.1087
C(121)	0.424(1)	0.2370(4)	0.0918(9)	0.1574
C(122)	0.530(2)	0.194(1)	0.221(1)	0.1077
C(123)	0.364(2)	0.202(1)	0.191(2)	0.1476
C(13)	0.5562(8)	0.1178(5)	0.417(6)	0.1106
C(131)	0.554(1)	0.1476(7)	-0.0272(9)	0.1551
C(132)	0.679(1)	0.1088(7)	0.1000(9)	0.1634
C(14)	0.4164(9)	0.0694(4)	0.1562(6)	0.0978
C(141)	0.402(1)	0.0163(4)	0.1094(8)	0.1407
C(142)	0.334(2)	0.0706(7)	0.199(1)	0.0796
C(143)	0.498(2)	0.0722(9)	0.240(2)	0.1323
Cr(202)	-0.9757(1)	0.11380(6)	-0.62793(8)	0.0713
C(201)	-1.1022(8)	0.0683(4)	-0.6781(5)	0.0887
O(201)	-1.1832(6)	0.0389(3)	-0.7087(4)	0.1227
C(202)	-0.967(1)	0.1304(4)	-0.7292(5)	0.1020
O(202)	-0.9597(8)	0.1406(3)	-0.7950(4)	0.1457
C(203)	-0.8643(8)	0.0587(4)	-0.6211(5)	0.0864
O(203)	-0.7966(6)	0.0247(3)	-0.6169(5)	0.1178
C(204)	-0.8498(7)	0.1382(3)	-0.4998(4)	0.0614
O(204)	-0.7370(4)	0.1197(2)	-0.4554(3)	0.0661
C(205)	-0.8617(8)	0.1810(3)	-0.5549(5)	0.0772
C(206)	-0.983(1)	0.1993(4)	-0.6010(6)	0.0966
C(207)	-1.0872(8)	0.1746(4)	-0.5906(6)	0.0866
C(208)	-1.0772(7)	0.1310(4)	-0.5368(5)	0.0778
C(209)	-0.9559(7)	0.1126(3)	-0.4912(5)	0.0681
C(210)	-1.1911(9)	0.1067(6)	-0.5273(7)	0.1222
C(211)	-0.9392(8)	0.675(4)	-0.4309(6)	0.0964
Si(202)	-0.5979(2)	0.1445(1)	-0.4031(1)	0.0676
C(212)	-0.513(1)	0.0872(4)	-0.3514(9)	0.1231
C(221)	-0.391(1)	0.935(5)	-0.288(1)	0.1505
C(222)	-0.530(2)	0.0422(8)	-0.389(2)	0.2237
C(213)	-0.617(1)	0.1898(5)	-0.3197(7)	0.1300
C(231)	-0.690(2)	0.1664(8)	-0.2672(9)	0.1873
C(232)	-0.667(2)	0.2392(7)	-0.344(1)	0.1982
C(214)	-0.5324(9)	0.1821(5)	-0.4750(7)	0.1180
C(241)	-0.535(1)	0.1541(6)	-0.5536(7)	0.1436
C(242)	-0.409(1)	0.2058(6)	-0.429(1)	0.1684

11 pics: $J(C(4)-H(4))$ 173.3 Hz, les carbones en C(5) et C(6) à 94.95 et 83.39 résonnent sous forme de doublet de doublet à la place de doublet de doublet de doublet: $J(C(5)-H(5))$ 174.7, $J(C(5)-H)$ 2.4 et $J(C(6)-H(6))$ 173.6, $J(C(6)-H(4))$ 7.2 Hz. Ces données prouvent définitivement que les résonances du carbone C(4) et de l'hydrogène H(4) sont à 90.46 et 5.08 ppm (Fig. 1).

En RMN 1H , les trois protons aromatiques du complexe 1 forment un doublet à 5.08, un triplet à 5.64 et un doublet à 5.33 ppm. Le complexe deutéré 2 ne présente plus que deux protons aromatiques sous forme de singulets, le triplet à 5.64 ppm a disparu. Ces données indiquent clairement que le complexe 2 a été uniquement deutéré en C(5).

Il est à noter que, lors de la lithiation du complexe 1, l'anion benzylique correspondant à l'arrachement d'un proton du groupe méthyle en C(3) se forme aussi, car après réaction avec CF_3CO_2D , le complexe 2 est aussi deutéré sur ce groupe méthyle d'après son spectre RMN ^{13}C car le signal du groupe méthyle en C(3) se présente sous forme d'un multiplet de plus faible intensité. Les résonances des deux groupes méthyles en C(2) et C(3) ont été prouvées de la manière suivante: les groupes méthyles en C(2) et C(3) du diméthyl-2,3 deutéro-5 phénol obtenu à partir du complexe 1 [7] résonnent respectivement à 11.62 (s) et 19.99(m) (Me_2CO-d_6) d'après les déplacements chimiques des deux groupes méthyles du diméthyl-2,3 phénol décrits dans la littérature [8].

Il est possible aussi de distinguer les deux déplacements chimiques des deux groupes méthyles en C(2) et C(3) par analyse du spectre RMN ^{13}C non découplé du complexe 1. En effet, le méthyle en C(3) résonne à 19.75 (q de d, J 128.61 et 3.63

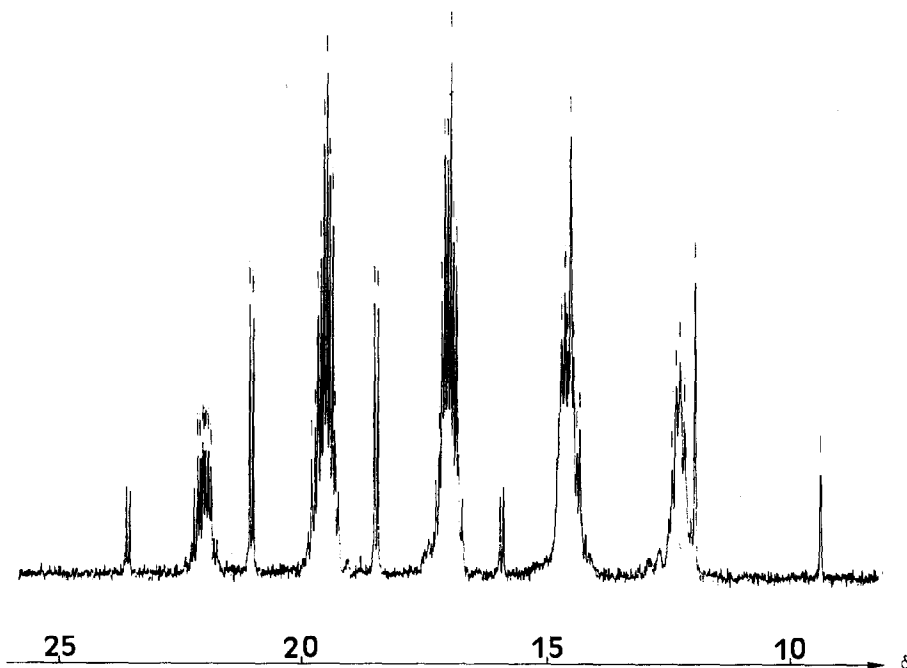
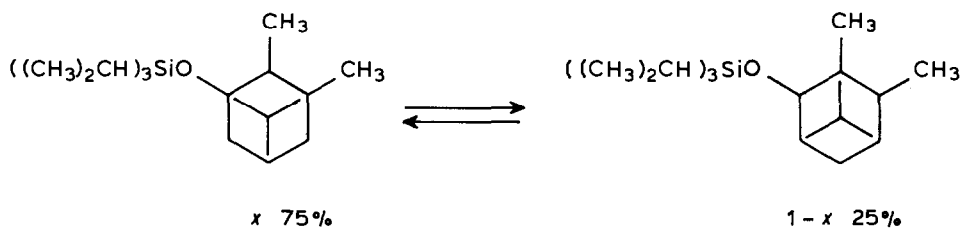


Fig. 2. Spectre de RMN ^{13}C non découplé du complexe 1 (Me_2CO-d_6 , δ en ppm).



SCHEMA 1

(Hz), les méthyles du groupe isopropyle à 18.27 (q de m, J 126.94 Hz), le méthyle en C(2) à 13.42 (q, J 116.20 Hz) et le CH du groupe isopropyle à 13.22 (d de m, J 129.18 Hz) (Fig. 2). Lors de la lithiation, suivie d'un traitement à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, le pic du méthyle à 19.75 ppm présente une intensité très faible. Ces données prouvent que lors de la lithiation du complexe **1** par du $n\text{-BuLi}$ en C(5) du cycle, une autre réaction de lithiation se produit sur le méthyle en *meta* du groupe silyloxy, c'est à dire sur le méthyle éclipsé par un vecteur Cr-CO. En d'autres termes, cela signifie que l'hydrogène du méthyle en C(3) est plus acide que l'hydrogène du méthyle en C(2) et (ou) que le méthyle en C(3) est plus accessible à l'approche du $n\text{-BuLi}$ [9,10] (Fig. 2):

Le calcul de la population du conformère majoritaire en solution selon l'équation $\delta_i - \delta_{i-1} = (2x - 1) \Delta\delta_{\text{max}}$ [11-16] conduit aux valeurs de x suivantes: $x_{5,4}$ 82% et $x_{5,6}$ 68%, soit une valeur moyenne \bar{x} 75% pour la conformation qui éclipe les carbones C(1), C(3) et C(5) (Schéma 1). En solution, le conformère majoritaire adopte donc la même conformation que celle trouvée à l'état solide

Etude conformationnelle du complexe **1** à l'état solide

La numérotation des atomes, les distances et les angles de valence du complexe **1** sont rassemblés sur les Tableaux 1 et 2. Cette numérotation a été utilisée uniquement pour l'étude radiocristallographique.

Le cycle aromatique, les groupes méthyles C(10) et C(11) et l'atome d'oxygène O(4) sont parfaitement coplanaires. L'écart de chacun de ces atomes au plan moyen du cycle est en effet toujours inférieur à 0.02 Å. Le seul écart significatif est observé pour l'atome de silicium distant de 0.7 et de 0.9 Å par rapport au cycle du côté opposé au trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Les angles et distances interatomiques ont des valeurs classiques [20] (Tableaux 1 et 2).

Le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est légèrement déformé, en effet les angles dièdres CO-Cr, Z-CO sont respectivement égaux à 116.6, 121.2, 122.2 et 116.7, 121.2, 122.1° pour les deux conformations où Z représente la projection du chrome sur la plan de l'arène qui coïncide avec le barycentre du cycle (Fig. 3 et 4).

Le complexe présente deux familles de distance chrome-carbone du cycle: deux distances courtes de 2.18 et 2.20 concernant les atomes de carbone C(6) et C(7) (la distance la plus petite Cr-C(7) correspond à la distance du Cr au carbone en *para* du groupe silyloxy volumineux), quatre distances normales [20] concernant les quatre atomes de carbone. Le complexe adopte deux conformations presque éclipsées par rapport au groupe triisopropylsilyloxy. L'une où la projection du trépied sur le plan de l'arène est décalée de +9 à +14° dans le sens des aiguilles d'une montre et

TABLEAU 2

DISTANCES INTER ATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°)

Cr(1)–C(1)	1.797(8)	Cr(202)–C(201)	1.810(9)
Cr(1)–C(2)	1.812(8)	Cr(202)–C(202)	1.782(9)
Cr(1)–C(3)	1.821(8)	Cr(202)–C(203)	1.841(9)
Cr(1)–C(4)	2.26(1)	Cr(202)–C(204)	2.26(1)
Cr(1)–C(5)	2.23(1)	Cr(202)–C(205)	2.23(1)
Cr(1)–C(6)	2.19(1)	Cr(202)–C(206)	2.20(1)
Cr(1)–C(7)	2.21(1)	Cr(202)–C(207)	2.18(1)
Cr(1)–C(8)	2.21(1)	Cr(202)–C(208)	2.22(1)
Cr(1)–C(9)	2.24(1)	Cr(202)–C(209)	2.24(1)
C(1)–O(1)	1.17(1)	C(201)–O(201)	1.16(1)
C(2)–O(2)	1.15(1)	C(202)–O(202)	1.16(1)
C(3)–O(3)	1.16(1)	C(203)–O(203)	1.13(1)
O(4)–Si(1)	1.652(5)	O(204)–Si(202)	1.653(5)
C(4)–O(4)	1.343(8)	C(204)–O(204)	1.335(8)
C(4)–C(5)	1.39(1)	C(204)–C(205)	1.39(1)
C(4)–C(9)	1.41(1)	C(204)–C(209)	1.40(1)
C(5)–C(6)	1.39(1)	C(205)–C(206)	1.42(1)
C(6)–C(7)	1.39(1)	C(206)–C(207)	1.38(2)
C(7)–C(8)	1.39(1)	C(207)–C(208)	1.40(1)
C(8)–C(9)	1.43(1)	C(208)–C(209)	1.41(1)
C(8)–C(10)	1.50(1)	C(208)–C(210)	1.47(1)
C(9)–C(11)	1.49(1)	C(209)–C(211)	1.49(1)
Si(1)–C(12)	1.85(1)	Si(202)–C(212)	1.79(1)
Si(1)–C(13)	1.848(8)	Si(202)–C(213)	1.86(1)
Si(1)–C(14)	1.891(9)	Si(202)–C(214)	1.85(1)
C(12)–C(121)	1.42(2)	C(212)–C(221)	1.46(2)
C(12)–C(122)	1.40(2)	C(212)–C(222)	1.28(3)
C(12)–C(123)	1.31(3)		
C(13)–C(131)	1.37(2)	C(213)–C(231)	1.50(2)
C(13)–C(132)	1.44(1)	C(213)–C(232)	1.37(2)
C(14)–C(141)	1.53(2)	C(214)–C(241)	1.49(2)
C(14)–C(142)	1.34(2)	C(214)–C(242)	1.48(2)
C(14)–C(143)	1.429(3)		
C(2)–Cr(1)–C(1)	88.2(4)	C(202)–Cr(202)–C(201)	88.4(5)
C(3)–Cr(1)–C(1)	88.1(4)	C(203)–Cr(202)–C(201)	88.6(4)
C(3)–Cr(1)–C(2)	90.3(4)	C(203)–Cr(202)–C(202)	89.8(4)
O(1)–C(1)–Cr(1)	178.8(7)	O(201)–C(201)–Cr(202)	178.6(8)
O(2)–C(2)–Cr(1)	178.1(8)	O(202)–C(202)–Cr(202)	178.8(9)
O(3)–C(3)–Cr(1)	178.0(8)	O(203)–C(203)–Cr(202)	179.5(9)
C(5)–C(4)–O(4)	120.2(6)	C(205)–C(204)–O(204)	121.1(7)
C(9)–C(4)–O(4)	119.2(6)	C(209)–C(204)–O(204)	118.1(6)
C(9)–C(4)–C(5)	120.6(6)	C(209)–C(204)–C(205)	120.8(7)
Si(1)–O(4)–C(4)	135.4(5)	Si(202)–O(204)–C(204)	137.5(5)
C(6)–C(5)–C(4)	119.3(7)	C(206)–C(205)–C(204)	119.2(8)
C(7)–C(6)–C(5)	121.6(7)	C(207)–C(206)–C(205)	119.5(9)
C(8)–C(7)–C(6)	119.8(7)	C(208)–C(207)–C(206)	122.2(8)
C(9)–C(8)–C(7)	120.3(7)	C(209)–C(208)–C(207)	118.2(8)
C(10)–C(8)–C(7)	119.8(8)	C(210)–C(208)–C(207)	119.9(8)
C(10)–C(8)–C(9)	119.8(8)	C(210)–C(208)–C(209)	121.9(1)
C(8)–C(9)–C(4)	118.3(7)	C(208)–C(209)–C(204)	120.1(8)
C(11)–C(9)–C(4)	119.7(7)	C(211)–C(209)–C(204)	119.2(7)
C(11)–C(9)–C(8)	121.9(7)	C(211)–C(209)–C(208)	120.7(8)

TABLEAU 2 (continué)

C(12)–Si(1)–O(4)	110.1(4)	C(212)–Si(202)–O(204)	103.1(4)
C(13)–Si(1)–O(4)	101.6(4)	C(213)–Si(202)–O(204)	108.7(4)
C(13)–Si(1)–C(12)	114.3(5)	C(213)–Si(202)–C(212)	106.9(6)
C(14)–Si(1)–O(4)	109.1(3)	C(214)–Si(202)–O(204)	110.2(4)
C(14)–Si(1)–C(12)	110.3(5)	C(214)–Si(202)–C(212)	117.7(6)
C(14)–Si(1)–C(13)	111.0(5)	C(214)–Si(202)–C(213)	109.9(6)
C(121)–C(12)–Si(1)	113.2(8)	C(221)–C(212)–Si(202)	120.2(8)
C(122)–C(12)–Si(1)	114.4(13)	C(222)–C(212)–Si(202)	119.8(1)
C(122)–C(12)–C(121)	115.0(13)	C(221)–C(212)–C(222)	114.4(1)
C(123)–C(12)–Si(1)	123.3(13)		
C(123)–C(12)–C(121)	105.2(15)		
C(131)–C(13)–Si(1)	117.7(8)	C(231)–C(213)–Si(202)	114.4(1)
C(132)–C(13)–Si(1)	116.7(8)	C(232)–C(213)–Si(202)	117.2(1)
C(131)–C(13)–C(132)	114.8(10)	C(231)–C(213)–C(232)	106.4(1)
C(141)–C(14)–Si(1)	111.8(7)	C(241)–C(214)–Si(202)	115.8(8)
C(142)–C(14)–Si(1)	120.0(10)	C(242)–C(214)–Si(202)	111.2(9)
C(142)–C(14)–C(141)	108.3(11)	C(242)–C(214)–C(241)	114.1(1)
C(143)–C(14)–Si(1)	115.3(11)		
C(143)–C(14)–C(141)	119.0(13)		

l'autre où elle est décalée de -9 à -12° , par rapport à la conformation totalement éclipsée (Fig. 5 et 6, Tableaux 1 et 2).

Régiosélectivité de la lithiation de benchrotrènes

La lithiation des alkylbenchrotrènes s'effectue majoritairement en *meta* du groupe alkyle, c'est à dire sur les carbones déficients en électrons qui sont d'une

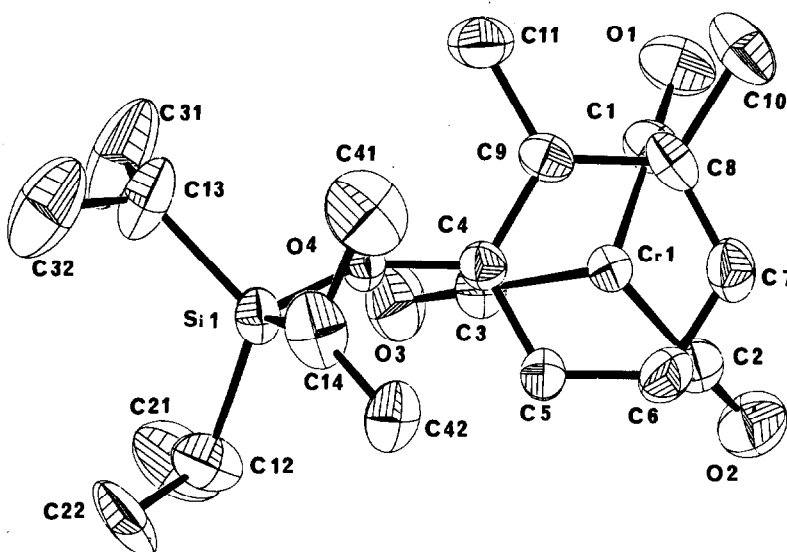


Fig. 3. Projection du trépid tricarbonylechrome sur le plan du cycle aromatique.

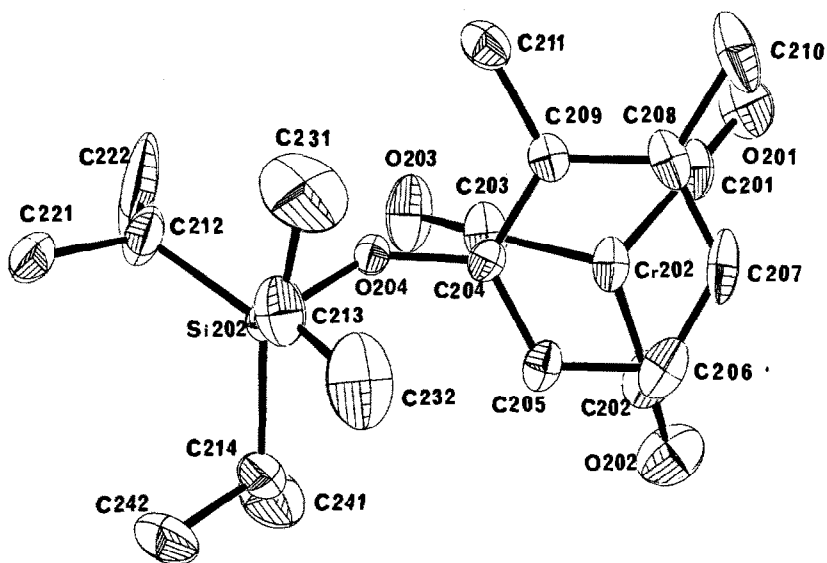


Fig. 4. Projection du trépied tricarbonylchrome sur le plan du cycle aromatique.

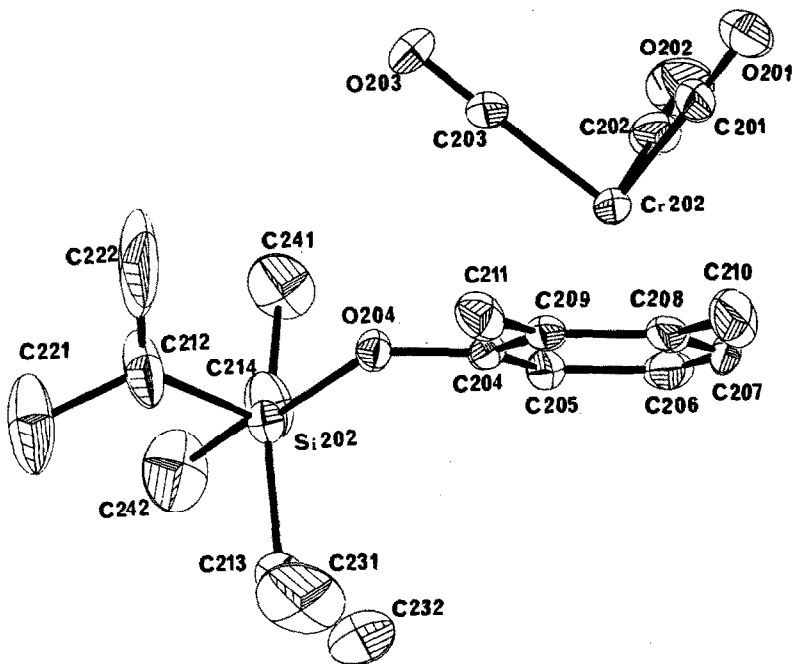


Fig. 5. Structure du complexe 1.

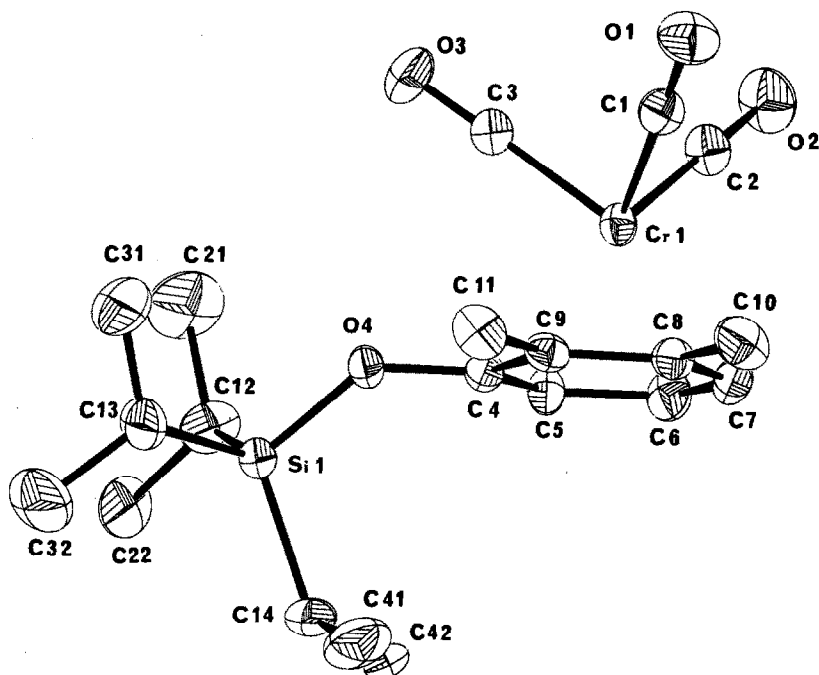


Fig. 6. Structure du complexe 1.

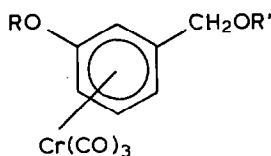
manière générale éclipsés par un vecteur chrome-carbonyle Cr-CO et qui subissent majoritairement l'addition d'un α -cyano ou d'un α -alkoxycarbonyl carbanion [20]. Tels sont les cas du toluène [21], de l'éthylbenzène [21], du *t*-butylbenzène [21], du *meta*-xylène [21], du *meta*-diisopropylbenzènetricarbonylchrome [22].

Par contre, si le benchrotène utilisé est fonctionnalisé par un groupe OR, NR, seul l'encombrement stérique du groupe R peut modifier la régiosélectivité de la lithiation. Rappelons quelques cas décrits dans la littérature.

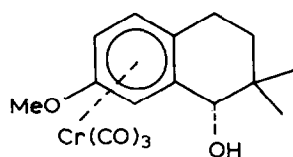
Oishi et al. montrent que le *t*-butyl-diméthylsilyloxybenzènetricarbonylchrome est lithié à raison de 35 et de 40% en les positions *ortho* et *meta* du groupe silyloxy [23]. Widdowson et al. indiquent dans le même cas une lithiation en *meta* à raison de 40% [24].

Avec le *t*-butyldiphénylesilyloxybenzènetricarbonylchrome plus encombré, la lithiation s'effectue à raison de 19 et de 48% en *ortho* et *meta* du groupe silyloxy, ce qui met en évidence le rôle de l'encombrement stérique du groupe silyloxy [24]: plus il est grand, plus la silylation en *meta* est favorisée.

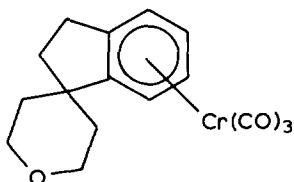
Dans le cas du *N*-méthyl *N*-diméthyl-*t*-butylsilylanilinetricarbonylchrome, la lithiation s'effectue majoritairement en position *meta* (85 à 98% de lithiation *meta* et 2 à 15% de lithiation *para* selon l'électrophile utilisé pour piéger l'aryllithium tricarbonylchrome formé). Dans le cas du *N*-méthyl, *N*-néopentyl anilinetricarbonylchrome, elles sont de 14 et 76% et dans le cas du *N*-méthylneopentyl anilinetricarbonylchrome plus encombré, elles atteignent 1 et 99%. La lithiation s'effectue sur le carbone éclipsé par un vecteur Cr-CO d'après la structure radio-cristallographique du complexe de la *N*-méthyl *N*-diméthyl *t*-butylaniline [23].



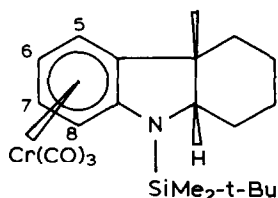
- (**3a** : R = CH₃ , R' = H ;
3b : R = CH₂OMe , R' = H ;
3c : R = R' = CH₃)



(4)



(5)



(6)

Dans le cas du complexe de l'hydroxyméthyl-3 anisole (**3a**), Uemura et al. décrivent une lithiation prépondérante en C(4) [25]. D'après ces auteurs les conformations de ce complexe et de l'alcoolate correspondant sont présumées être celles qui sont éclipsées par rapport au groupe méthoxy par analogie à celle qui présente le (diméthyl-2,2, méthoxy-7 tetralol-1 *endo*) tricarbonylchrome (**4**) dont la structure radiocristallographique est connue *. Nous proposons l'autre conformation pour le complexe **3a**: celle qui éclipe les groupes méthoxy et hydroxyméthyle car la population du conformère majoritaire qui éclipe le groupe méthoxy est de l'ordre de 80%: $\bar{x}_{5,4}$ 83% et $\bar{x}_{5,6}$ 78%; il en est de même pour les complexes **3b** et **3c**.

La conformation majoritaire du t-butyldiméthylsilyl-9 méthyl-4a,hexahydro-1,2,3,4,4a,9a carbazoletricarbonylchrome (**6**) [26] devrait être celle qui éclipe le groupe amino donneur d'e. De plus, le groupe méthyle en 4a joue le rôle d'un groupe t-butyle comme dans le cas du complexe **5** et devrait être anti-éclipsé par un vecteur Cr-CO. Or ce complexe est lithié majoritairement sur les carbones 5 et 7. L'encombrement stérique du groupe silylé empêche toute lithiation en C(8).

Parmi d'autres lithiations régiosélectives décrites récemment [27-36], le cas des halogénobenzènetricarbonylchrome est particulier. Les lithiations sont régiosélectives en *ortho* de l'halogène [27-30], même dans le cas du *para*-fluoro-anisole-tricarbonylchrome [30].

* Le complexe **4** présente une conformation anti-éclipsée par rapport au groupe méthoxy parce que le groupe hydroxy se trouve du même côté que l'entité tricarbonylchrome. Ce groupe hydroxy encombre donc le carbone qui le porte et joue le rôle d'un groupe t-butyle. C'est pourquoi ce complexe adopte cette conformation, comme cela a été décrit dans des cas semblables, voir par exemple la conformation anti-éclipsée du complexe spiroindanique **5** par rapport au groupe encombré [11]. La conformation majoritaire du complexe **4** pouvait être trouvée en calculant la population du conformère qui est anti-éclipsé par rapport au groupe méthoxy: $x_{6,5}$ 58%.

Ces exemples montrent: (a) qu'un benchrotrène alkylé est lithié majoritairement sur un carbone éclipsé par un vecteur chrome carbonyle du conformère le plus stable; (b) qu'un benchrotrène substitué par un groupe portant un hétéroatome (OR, NR₂, SR) ou un halogène est lithié majoritairement en *ortho* de ce groupe qui, en général, n'est pas éclipsé par un vecteur chrome carbonyle du conformère prépondérant et (c) qu'il est possible de changer la régiosélectivité de la lithiation des dérivés des phénoltricarboxylchrome en protégeant la fonction hydroxy par des groupes silylés volumineux [27].

En conclusion, cette étude montre que la conformation majoritaire du diméthyl-2,3 triisopropylsilyloxybenzénetricarboxylchrome en solution et à l'état solide éclipse le groupe triisopropylsilyloxy.

La lithiation est régiosélective en *meta* de ce groupe sur un carbone éclipsé par un vecteur Cr-CO du conformère majoritaire. Cette étude confirme qu'en choisissant un complexe suffisamment encombré, il est possible d'empêcher totalement la lithiation classique en *ortho* d'un hétéroatome et de l'induire totalement en *meta* de ce dernier.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil à transformation de Fourier JEOL FX 90Q (90 MHz) et un appareil BRUKER 250 MHz. Les déplacements chimiques sont indiqués en partie par millionième (ppm) par rapport au tétraméthylsilane. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman 4240. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Crantos MS 34 MS 50 et un spectromètre NERMAG R30-40. Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les points de fusion sont pris sous microscope sur platine chauffante Reichert. La chromatographie éclair est une chromatographie sur gel de silice 15 μ Merck effectuée sous pression d'une atmosphère d'azote. Le tétrahydrofurane est purifié par distillation successive sur hydroxyde de potassium, sur hydrure de calcium, sur hydrure d'aluminium et de lithium puis conservé sur sodium benzophénone.

Préparation du (triisopropyl)silyloxy-1 diméthyl-2,3 benzénetricarboxylchrome (I)

(a) A une solution de 1.89 g (15.5 mmoles) de diméthyl-2,3 phénol et de 2.63 g (43.25 mmoles) d'imidazole dans 4 ml de diméthylformamide fraîchement distillé on ajoute 4 ml (18.6 mmoles) de chlorure de triisopropylsilyle. La solution est maintenue sous azote au bain marie (38°C) pendant 24 h.

Après extraction (éther, eau légèrement acide) et séchage sur sulfate de magnésium, le solvant est évaporé et 5.1 g d'une huile incolore sont obtenus.

Cette huile est utilisée sans autre purification pour l'étape de complexation au chrome.

(b) 5.10 g de l'huile précédente, 6.50 g de Cr(CO)₆, 30 ml de THF et 120 ml de di-n-butyléther sont portés à reflux pendant 3 jours. Après filtration sur célite et évaporation des solvants sous pression réduite, on procède à une chromatographie éclair sur colonne de silice. On obtient des cristaux jaunes du complexe 1. Rdt. 72% (par rapport au diméthyl-2,3 phénol). F 62°C. Spectre de masse. *m/e* = 414; C₁₇H₃₀O₄Cr calc. 414. IR (CHCl₃): 1970, 1890 cm⁻¹. RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-d₆): 5.08 (d, *J* 6.6 Hz, H(4)); 5.33 (d, *J* 6.6 Hz, H(6)); 5.64 (t, *J* 6.6 Hz, H(5)).

RMN ^{13}C 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 140.54 (C(1)); 90.46 (C(4)); 94.95 (C(5)); 83.39 (C(6)). Cf. Figures 1 et 2.

Deutériation du complexe 1

A une solution de 500 mg (1.37 mmoles) du complexe **1** dans 20 ml de THF à -78°C , on ajoute 3.44 ml (5.48 mmoles) de solution 1.5 N de n-BuLi dans l'hexane.

Après 2 h d'agitation à la même température, on ajoute 0.84 ml (5.48 mmoles) de CF_3COOD . Le milieu est porté à température ambiante et laissé sous agitation pendant 10 min.

Après addition de 20 ml d'une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 et extraction (éther, eau), la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée rapidement sur silice. Après évaporation du solvant, on isole le complexe deutéré sous forme de cristaux jaunes. Rdt. 88%. Spectre de masse: $m/e = 416$; $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{D}_2\text{SiCrO}_4$ calc. 416. IR (CHCl_3) 1970, 1890 cm^{-1} . RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): le signal à 5.64 ppm du complex **1** a disparu, 5.08 (s, H(4)); 5.33 (s, H(6)). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): le pic à 94.95 ppm a une intensité faible.

Etude aux rayons X:

Données cristallographiques: $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{SiC}_{17}\text{OH}_{30}$, $M = 414$, monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$, extinctions systématiques ($h0l$, $h + l = 2n + 1$, $0k0$ $k = 2n + 1$), paramètres réticulaires $a = 11.212(3)$, $b = 25.062(1)$, $c = 16.789(3)$ Å, β 108.22(2)°, $V = 4481.3$ Å³, d_{calc} 1.227 g/cm^3 pour $Z = 8$, $F(000) = 2560$, radiation Mo- K_α ($\lambda(\text{Mo}-K_\alpha)$ 0.71069 Å), $\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$ 6.05 cm^{-1} .

Mesure des intensités. Un cristal parallélépipédique incolore ($0.3 \times 0.2 \times 0.5$ mm^3) a été monté sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4. Les paramètres de la maille ont été déterminés par affinement par moindres carrés des positions de 25 réflexions ($14^\circ < \theta < 15^\circ$) centrées automatiquement par le diffractomètre. Les mesures des intensités ont été effectuées à température ambiante avec la radiation K_α du molybdène (monochromateur de graphite) avec un balayage en $\theta - 2\theta$ jusqu'à une valeur maximum de l'angle de Bragg de 20° . Un balayage de longueur variable ($1.0 + 0.345 \text{ tg } \theta^\circ$) et une vitesse de balayage varient de 1.83 à 5.5°/min avec une extension du balayage de 25% à chaque extrémité pour mesurer le fond continu. Pour les 4882 réflexions indépendantes 2901 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été considérées comme observées et conservées pour les calculs ultérieurs. Les intensités de deux réflexions étalons (660, 156) mesurées toutes les heures sont demeurées constantes pendant la dernière mesure.

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées tandis que l'absorption a été considérée comme négligeable (μ 6.05 cm^{-1}).

Détermination de la structure. La structure a été résolue à l'aide du programme MULTAN80 [17]. Les deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique ont été affinées par la méthode de moindres carrés en matrice complète en utilisant d'abord des facteurs d'agitation thermiques isotropes puis anisotropes pour les atomes autres que les hydrogènes. Les radicaux isopropyles étant fortement agités thermiquement (deux d'entre eux sont désordonnés sur la molécule (1) et nous avons dû introduire des méthyles terminaux en position statistique pour C(122), C(123) d'une part et C(142), C(143) d'autre part) il a été très difficile de localiser les atomes d'hydrogène sur les cartes de Fourier-différence. Ceux qui n'ont pas pu être localisés ont été calculés théoriquement. Les facteurs d'accord aux derniers cycles sont $R = 5.35$ et

$R_w = 5.19$ en utilisant une pondération de poids unité. Les parties réelles et imaginaires des facteurs de diffusion sont ceux des "Tables Internationales de Cristallographie" [18]. Les Tableaux 1 et 2 donnent les coordonnées atomiques fractionnaires ainsi que les distances et angles de valence. Tous les calculs ont été effectués sur le VAX 725 du laboratoire en utilisant la chaîne de Programmes CRYSTALS [19].

Remerciements

Les auteurs remercient les D^{rs} L. Mordenti, G. Cahiez et le Professeur N. Platzter pour de fructueuses discussions, Rhône-Poulenc et le CNRS pour leurs soutiens financiers.

Bibliographie

- 1 (a) K. Schlögl (a), Topics in Stereochemistry, Vol. 1, p. 41, Ed. 1967; (b) Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 6, Heft 3, Springer-Verlag, Heidelberg, 1966.
- 2 (a) J. Besançon et J. Tirouflet, Revue de Chimie Minérale, 5 (1968) 363; (b) Bull. Soc. Chim. Fr., 3 (1969) 861.
- 3 M.F. Semmelhack, J. Bisama et M. Czarny, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 768.
- 4 P. Beak et V. Snieckus, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 306.
- 5 J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, Y. Jeannin et F. Robert, J. Organomet. Chem., 297 (1985) 185.
- 6 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1108.
- 7 J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, Bull. Soc. Chim. Fr., sous presse.
- 8 D.A. Netzels, Org. Magn. Rés., 11 (1978) 58.
- 9 J. Brocard, L. Pelinski et J. Lebib, J. Organomet. Chem., 309 (1986) 299.
- 10 J. Blagg et S.G. Davies, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 492.
- 11 J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 147.
- 12 A. Solladie-Cavello et J. Suffert, Org. Magn. Rés., 14 (1980) 426.
- 13 W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, J. Chem. Soc. B, (1969) 1214.
- 14 J. Brocard, A. Laconi et D. Couturier, Org. Magn. Rés., 22 (1984) 369.
- 15 C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, Anal. Chem., 43 (1971) 1146.
- 16 F. Van Meurs, J.M. Van der Toorn et H. Van Bekkum, J. Organomet. Chem., 113 (1976) 341.
- 17 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq, M.M. Woolfson, Multan 80, Department of Physics, New-York, 1980.
- 18 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV.
- 19 D. Watkin et B. Carruthers, Crystals, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, 1984.
- 20 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch et E. Rose, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 153.
- 21 R.J. Card et W.S. Trahanovsky, J. Org. Chem., 45 (1980) 2560.
- 22 J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et G. Precigoux, J. Organomet. Chem., 284 (1985) C25.
- 23 M. Fukui, T. Ikeda et T. Oishi, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 1605.
- 24 N.F. Masters et D.A. Widdowson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1983) 955.
- 25 M. Uemura, N. Nishikawa, K. Take, M. Ohnishi, K. Hirotsu, T. Higuchi et Y. Hayashi, J. Org. Chem., 48 (1983) 2349.
- 26 M. Fukui, Y. Yamada, A. Asakura et T. Oishi, Heterocycles, 15 (1981) 415.
- 27 M. Ghavshou et D.A. Widdowson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1983) 955.
- 28 M. Ghavshou et D.A. Widdowson, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 12 (1983) 3065.
- 29 P.J. Bewsick et D.A. Widdowson, Synthesis, (1985) 492.
- 30 J.P. Gilday et D.A. Widdowson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1235.
- 31 P.J. Beswick, S.J. Leach, N.F. Masters et D.A. Widdowson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 46.

- 32 M. Uemura, N. Nishikawa et Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2069.
- 33 M. Uemura, T. Minami et Y. Hayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 1193.
- 34 J. Blagg, S.G. Davies et B.E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 619.
- 35 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1551.
- 36 M. Uemura, K. Take et Y. Hayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 858.