

Preliminary communication

Substitution nucléophile aromatique *ipso* par des anions d' α -imino-esters ou nitriles sur des fluorobenzènetricarbonylchrome

F. Rose-Munch, K. Aniss et E. Rose

Laboratoire de Chimie Organique, UA 408, T 45, Université P. et M. Curie 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 6 novembre 1989)

Abstract

Synthesis of α -substituted aryl imino esters or nitriles via the addition of α -iminoesters or nitrile to fluoroarenetricarbonylchromium complexes is reported.

Lors d'études précédentes relatives à la réactivité des halogénobenzènetricarbonylchrome [1], nous avons décrit de nouvelles réactions de substitution nucléophile aromatique [2]: les substitutions nucléophiles aromatique *ciné* et *télé* qui permettent de fonctionnaliser un arènetricarbonylchrome sans perte de l'entité tricarbonyle comme dans le cas des S_NAr *ipso* [3]. Afin de connaître la nature des carbanions susceptibles de réagir sur des arènes activés par un métal, nous avons entrepris une étude de la réactivité de certains d'entre eux.

Parmi ceux-ci font partie les anions d'iminoesters et d'iminoitriles. Or un élégant travail décrivant la réaction d'anions d'iminoesters par Chaari, Lavergne et Viallefont [4] sur des halogénoarènetricarbonylchrome vient de paraître et nous incite à rapporter nos propres résultats.

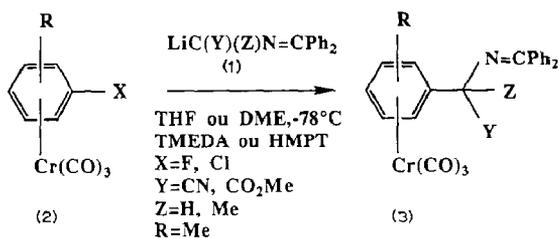


Tableau 1

Action d'anions d'imino-esters and nitriles sur des halogénobenzènetricarbonylchrome

Entrées	Benchrotène de départ 2	Anion 1	Benchrotène obtenu 3	Solvant (Rdt. %)
1				(a) DME (45) (b) THF (55), HMPT(5 équiv.), 2 équiv. 1a
2		(1a)		(a) DME (15) (b) THF/dioxane 15/10, 5 équiv. TMEDA (19) (c) THF, 5 équiv. HMPT (55), 2 équiv. 1b
3		(1a)		(a) DME (19) (b) THF/dioxane 15/10, 5 équiv. TMEDA (27) (c) THF, 5 équiv. HMPT (55), 2 équiv. 1b
4	(2a)			(a) THF (45) (b) THF, 5 équiv. HMPT (53), 2 équiv. 1b ^a
5	(2b)	(1b)		(a) THF (39) (b) THF, 5 équiv. TMEDA (59), 2 équiv. 1b (c) THF, 5 équiv. HMPT (60), 2 équiv. 1b
6	(2c)	(1b)		(a) THF, 2 équiv. 1b (45) (b) THF, 5 équiv. HMPT (59), 2 équiv. 1b ^a
7	(2a)			(a) THF (4) (b) THF, 5 équiv. HMPT (3) 2 équiv. 1c
8	(2b)	(1c)		(a) THF, 5 équiv. HMPT (55) (b) THF/dioxane 15/10, 5 équiv. TMEDA (39)
9	(2c)	(1c)		(a) THF (45) (b) THF, 5 équiv. HMPT, 2 équiv. 1c (60)
10		(1a)		THF, 5 équiv. HMPT (61), 2 équiv. 1a
11		(1c)	(3i)	THF (20)

^a L'étude préliminaire des structures radiocristallographiques des complexes **3d** et **3f** indique une conformation éclipsée par rapport au groupe méthyle dans le premier cas et une conformation décalée dans le deuxième cas.

L'action de l'anion [5*] d'une base de Schiff [6] sur l'arènetricarbonylchrome (2) en solution dans le THF (10 ml) en présence de 5 équivalents de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) ou d'hexaphosphotriamide (HMPT) livre un nouvel arènetricarbonylchrome (3) selon l'éq. 1 [7*].

Les anions d'iminoitriles, qui n'avaient jamais encore été utilisés sur des benchrotrènes, réagissent selon le Tableau 1 avec des rendements compris entre 19 et 55% (Tableau 1, entrées 1-3). Les anions secondaires et tertiaires d'iminoesters réagissent avec des rendements de 39 à 60% dans le premier cas (entrées 4-6) et de 4 à 60% dans le deuxième cas (entrées 7-9) [7*].

Le cas des complexes *ortho*-disubstitués 2a est particulièrement intéressant car ils livrent des diastéréoisomères dans des proportions très différentes (cas de 3a et de 3d) contrairement aux cas des complexes *méta*-disubstitués.

Au niveau de la réactivité, les complexes *ortho*-disubstitués 2a réagissent avec beaucoup plus de difficulté avec des anions tertiaires encombrés (Tableau 1, entrée 7) qu'avec des anions secondaires (Tableau 1, entrées 1 et 4). Il est important de noter que l'anion de l'iminoester 1c réagit aussi sur le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome. Des essais préliminaires donnent des rendements plus faibles en le complexe 3i (Tableau 1, entrée 11) qu'avec le complexe fluoré correspondant (Tableau 1, entrée 9). Une grande partie du produit de départ 2e est récupérée mais une optimisation de cette réaction n'a pas été encore entreprise.

En conclusion, nous avons montré que les anions d'iminoesters et d'iminoitriles réagissent avec des fluorobenchrotrènes pour donner des précurseurs d'acides aminés α -arylés. La synthèse énantiosélective d'acides aminés α -arylés *ortho*-disubstitués sera décrite dans un article ultérieur.

Nous remercions M. J.C. Daran et Mme J. Vaisserman pour nous avoir communiqué les résultats préliminaires qu'ils ont obtenus relatifs aux structures des complexes 3d et 3f. Nous remercions aussi le Professeur J.P. Genet et M.S. Juge pour nous avoir donné de l'iminoester (1b et 1c) et pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux.

Littérature

- 1 F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *J. Organomet. Chem.*, 103 (1989) 363 et réf. citées.
- 2 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 942, (1986) 1551 et 1108.
- 3 V.N. Kalinin, *Russian Chem. Rev.*, 56 (1987) 7.
- 4 M. Chaari, J.P. Lavergne et P. Viallefont, *Synth. Commun.*, 19 (1989) 1211.
- 5 La base de Schiff (1 mmol) dissoute dans le THF (5 ml) est traitée à -78°C par du diisopropylamide de lithium (1 mmol) dans le THF (5 ml) en présence de 5 équivalents de HMPT ou de TMEDA. La solution est agitée 45 min et une solution de l'arènetricarbonylchrome (1 mmol) dans le THF (5 ml) est transférée à l'aide d'une canule à -78°C . La solution, qui passe du jaune au rouge est agitée 45 min à -78°C puis la nuit à température ordinaire. La solution est évaporée, extraite à l'eau et le mélange réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (éluant 25% AcOEt/hexane).
- 6 M.J. O'Donnell et R.L. Polt, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 2663.
- 7 Les données spectroscopiques et les analyses élémentaires des nouveaux composés sont en accord avec les structures proposées.

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.