

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 261–278
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22590

Mono et dinitrosation en position benzylique des complexes du benzène chrometricarbonyle. Synthèse directe d'oximes et d'hydroximates

M.-C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, J.-Y. Le Bihan, D. Gentric, B. Caro

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, U.R.A. CNRS 415, IUT Lannion, Université de Rennes I, B.P. 150, 22302 Lannion (France)

M. Gruselle et G. Jaouen

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, UA 403, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex (France)

(Reçu le 15 novembre 1991)

Abstract

In basic media, aromatic hydrocarbons and benzylmethylethers complexed by $\text{Cr}(\text{CO})_3$ units are readily nitrosated at the benzylic position by ${}^t\text{BuONO}$, giving rise to *Z* and *E* oximes and hydroximates in moderate to excellent yields. With the *meta*-xylene and isochromane complexes it is possible to obtain a dinitrosation.

Résumé

L'action en milieu basique du nitrite de tertibutyle sur des hydrocarbures aromatiques et éthers benzyliques chrometricarbonyle permet l'obtention d'oximes et d'hydroximates *Z* et *E*. Avec les complexes du *méta*-xylène et de l'isochromane, l'emploi d'un fort excès de base et de nitrite conduit à des produits dinitrosés.

La présence d'un groupement chrometricarbonyle au niveau d'un noyau benzénique accroît l'acidité des hydrogènes benzyliques et contribue à la stabilisation des carbanions formés [1]. Ces propriétés, associées à la capacité "stéréodirectrice" du greffon métallique [2] justifient les développements en synthèse, constatés ces cinq dernières années [3].

Pour notre part, nous avons montré qu'il était possible de fonctionnaliser en position benzylique divers complexes en utilisant des conditions basiques inopérantes en série non complexée. Ainsi, en associant le tertibutylate de potassium au DMSO, nous avons ouvert la voie à une synthèse aisée de l'acide phénylpyruvique chrometricarbonyle et de plusieurs de ses dérivés complexés [3a]. L'emploi du couple base-solvant ${}^t\text{BuOK}$ -THF, quant à lui, nous a permis, lors de

la condensation des benzaldéhydes et du furfural sur ces complexes, de mettre en évidence une évolution des produits primaires d'addition assimilable à une oxydation d'Oppenauer, permettant l'obtention directe de cétone [4].

Ces exemples, et ceux reportés dans la littérature, étant à une exception près [5] consacrés à la formation de liaison carbone-carbone, nous appliquons ici cette stratégie à la formation de liaison carbone-azote en développant la synthèse d'oximes et d'hydroximates. L'action des nitrites d'alkyle en milieu basique était limitée jusqu'alors aux carbures benzéniques activés en position benzylique par la présence en *ortho* ou en *para* du groupement NO_2 [6]. La complexation, qui peut n'être que temporaire, doit permettre d'étendre le champ d'application de cette méthode de synthèse [7].

Résultats et discussion

Synthèse d'oximes

L'ajout à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) de deux équivalents de tertiobutylate de potassium à une solution dans le DMSO d'un mélange de toluène chrometricarbonylé (1 équivalent) et de nitrite de tertiobutyle (5 équivalents) conduit en une heure, après hydrolyse, à un mélange d'oximes isomères *1 Z* et *E*, avec un rendement de 80% (Tableau 1) [8]. L'abaissement de la température à 0°C , qui nécessite l'emploi d'un mélange de DMSO et de THF, ne permet pas d'améliorer le rendement. De même, l'emploi comme base de bis (triméthylsilyl) amidure de sodium et de THF comme solvant, donne un moins bon résultat.

La réaction peut être étendue sans modification (${}^t\text{BuOK}$ -DMSO, 20°C) à divers toluènes chrometricarbonylé (Schéma 1, Tableau 2).

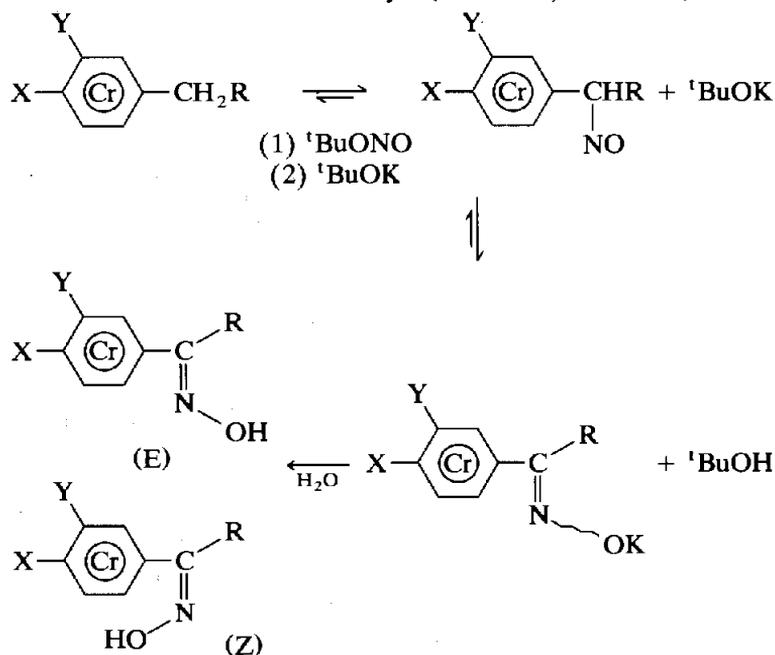


Schéma 1.

On observe une diminution de la réactivité due à la présence en *para* des groupements méthyle et tertiobutyle (Tableau 2, composés 3 et 4).

Tableau 1

Influence des conditions expérimentales sur le rendement en benzaloxime chrometricarbone 1

Conditions opératoires		Base	Rendement (%)	% E [9*]	% Z [9*]
Solvant	Température (°C)				
DMSO	20	^t BuOK	80	64	16
DMSO-THF	0	^t BuOK	65	26	39
THF	20	HMDS ^a	51	Mélange d'isomères	

^a Bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (NaNSi₂(CH₃)₆).

Ainsi que nous l'avons observé lors de l'addition de l'oxalate d'éthyle [3a], dans des conditions basiques identiques, le rendement en produit d'addition chute sensiblement avec la substitution du carbone benzylique (Tableau 2, composés 5, 6, 7). Ainsi, le dibenzyl monocomplexé ne réagit que partiellement (Rdt. 39%). Dans ce cas, il est important de constater que seule est réactive la position benzylique située à proximité du noyau benzénique complexé (éq. 1). Ce résultat montre ainsi sans ambiguïté le caractère activant du groupement chrometricarbone vis à vis de la formation du carbanion.

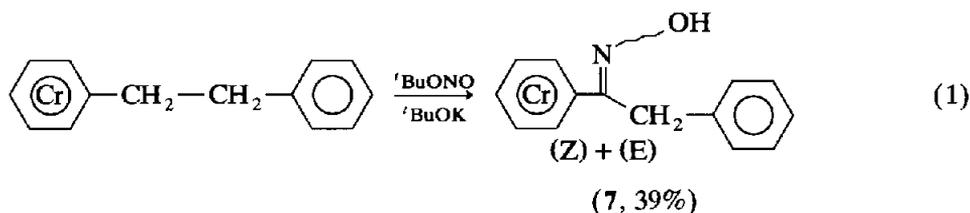


Schéma 2.

Tableau 2

Synthèse d'oximes chrometricarbone

Oxime	R	X	Y	Rendement (%)	%E [9*]	%Z [9*]
1	H	H	H	80	64	16
2	H	H	OMe	64	20	47
3	H	^t Bu	H	37	28	9
4	H	Me	H	45	22.5	22.5
5	Me	H	H	49	34.5	15.5
6	Et	H	H	47	34.5	12.5
7	CH ₂ Ph	H	H	39	Mélange d'isomères	
8	CO ₂ Et	Me	H	^a	^a	

^a Mélange d'oximes ester complexé (Rdt. 11%) et décomplexé (Rdt. 42%).

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

La réaction peut être étendue à la série cyclique; ainsi la *mé*ta-méthoxytétraline chrometricarbonyle conduit à un mélange d'oximes isomères **9** *Z* et *E* (Rdt. 60%) correspondant à une réactivité de la position benzylique située en *mé*ta (éq. 2).

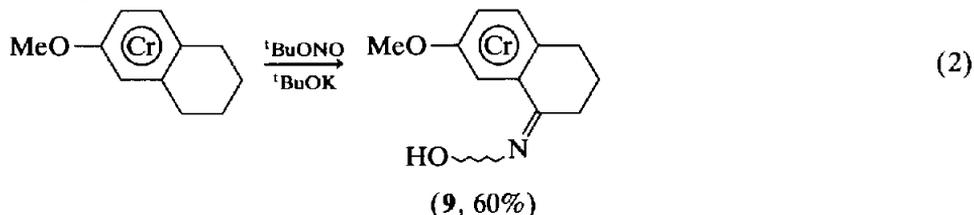


Schéma 3.

Cette régiosélectivité déjà constatée [10] serait la conséquence de l'effet désactivant du groupement méthoxy donneur d'électrons qui déstabiliserait le carbanion susceptible de se former en *para*.

Dans le but de tester la possibilité d'obtenir une dinitrosation, nous avons opposé les xylènes complexés *ortho*, *mé*ta et *para* à un fort excès de nitrite (10 équivalents) en présence de quatre équivalents de base. Dans ces conditions, le dérivé *ortho* donne une réaction complexe, produisant un nombre important de produits que nous n'avons pu identifier. L'isomère *para* ne fournit pas les dioximes isomères attendues. Un mélange de monooximes isomères **4** *Z* et *E* est isolé avec un rendement moyen (45%) (Schéma 1, Tableau 2). Finalement, le *mé*ta-xylène donne lieu à une dinitrosation partielle. On obtient, après hydrolyse, un mélange de dioximes isomères **10** non séparables (Rdt. 38%) (éq. 3), accompagné des monooximes isomères **11** *Z* et *E* (Rdt. 18%).

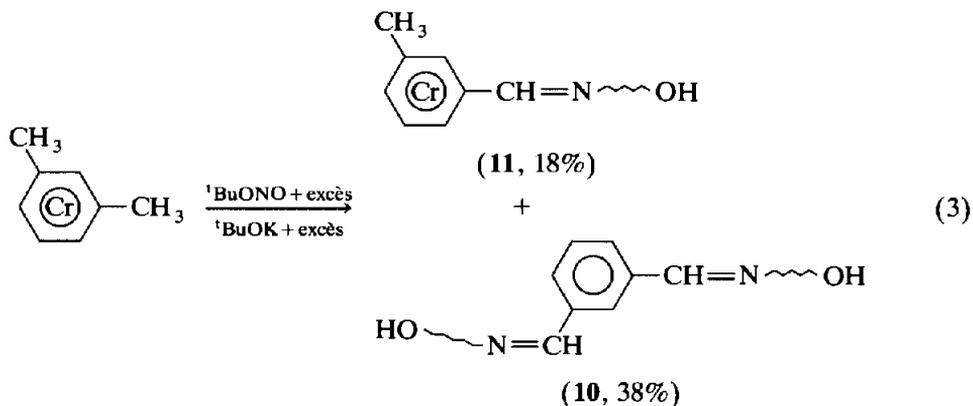


Schéma 4.

Si le comportement du dérivé *ortho* apparaît difficilement interprétable, mais pourrait cependant être lié à la proximité des deux méthyles, l'effet électronique de l'anion hydroximate présent dans le milieu avant hydrolyse pourrait rendre compte des comportements différents des xylènes *mé*ta et *para*:

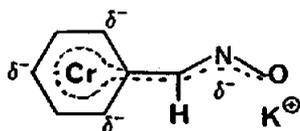


Schéma 5.

La délocalisation partielle de la charge négative sur le sommet *para* du cycle benzénique complexé pourrait empêcher la formation d'un second carbanion. La position *mé*ta n'étant pas touchée par cet effet, il est alors possible d'observer une seconde nitrosation. En accord avec ce raisonnement, notons que nous n'avons pu observer une dinitrosation avec le dérivé paraméthylé de l'ester éthylique de l'acide phénylacétique chrometricarbylène (éq. 4).

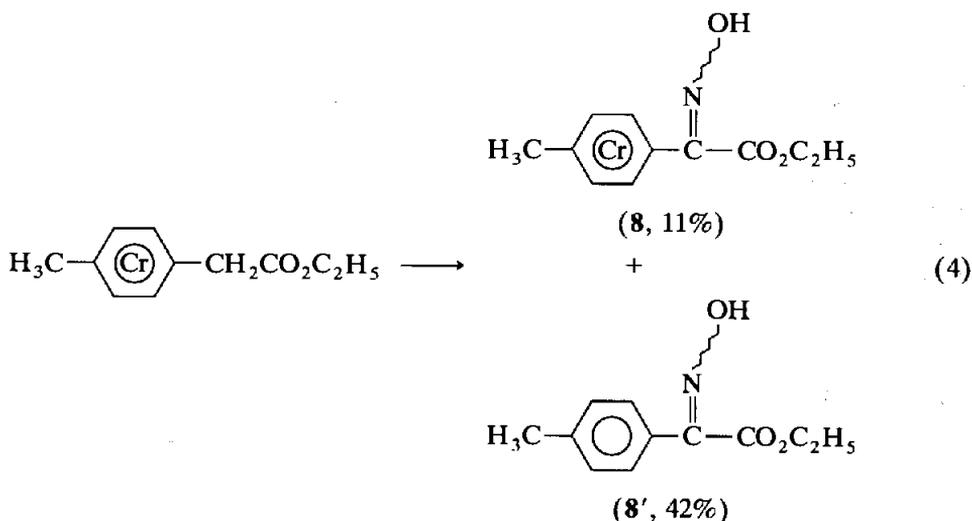


Schéma 6.

Conformément à la différence d'acidité des hydrogènes benzyliques des groupements méthyle et acétate d'éthyle, il se forme uniquement l'oxime ester isolé sous forme complexée et non complexée.

Remarquons que ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Lebibi *et al.* lors de l'action du benzaldéhyde sur ces complexes [11]. Avec cet électrophile, on observe une double condensation avec le *para*-xylène. De même, nous n'avons pu, même en utilisant un fort excès d'oxalate d'éthyle, obtenir une double condensation avec le dérivé *mé*ta [3a].

Pour terminer, notons que le pourcentage relatif des isomères *Z* et *E* semble dépendre de facteurs variés (Tableaux 1 et 2): (i) de la température, (ii) de la substitution du cycle benzénique, (iii) de la substitution de la position benzylique.

Dans la plupart des cas, il est possible de séparer les oximes isomères par chromatographie couche épaisse de gel de silice (solvant éther-éther de pétrole). A partir des critères RMN ^1H donnés par la littérature, on peut attribuer la configuration *Z* ou *E* aux isomères isolés [9*].

Synthèse d'hydroximates

Dans le but de développer une voie de synthèse donnant directement accès aux hydroximates, nous avons appliqué la méthode de condensation précédente à quelques éthers benzyliques complexés acycliques et cycliques facilement accessibles à partir des alcools correspondants, soit en milieu acide [12], soit en milieu basique [13].

Tableau 3

Synthèse d'hydroximates chrometricarbone

Hydroximates	X	Y	R	Rendement (%)	%E [9]	%Z [9]
12	H	H	CH ₃	85	38.5	46.5
13	H	OCH ₃	CH ₃	68	Mélange d'isomères	
14	CH ₃	H	CH ₃	27 (34) ^a	13	14
15	H	H	CH ₂ Ph	78	Mélange d'isomères	

^a En tenant compte du produit de départ récupéré.

Davies *et al.* [14] ont montré que la présence du groupement chrometricarbone, supprime à -40°C la transformation en alcool du carbanion formé par le butyllithium (éqs. 5 et 6) (transposition de Wittig). L'absence de transposition rend possible la formation de liaison carbone-carbone par l'action de divers électrophiles sur ces entités.

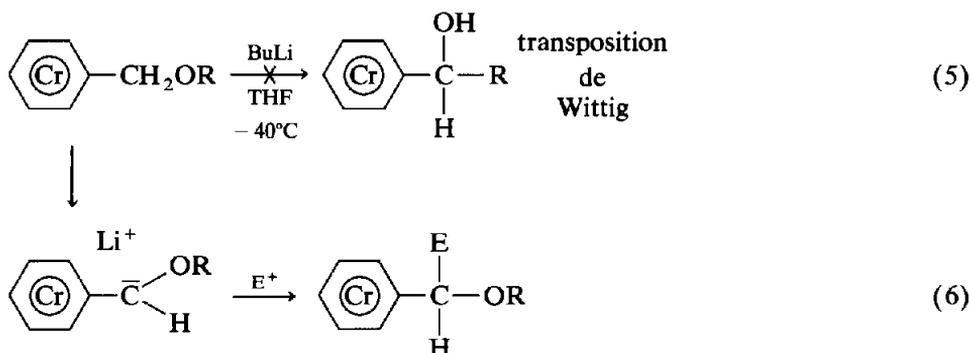


Schéma 7.

L'utilisation du tertiobutylate de potassium associée au DMSO permet l'obtention d'hydroximates *Z* et *E* avec de bons rendements, par piégeage du carbanion formé par le nitrite de tertiobutyle présent dans le milieu réactionnel (éq. 7, Tableau 3).

On peut constater que le dibenzyléther chrometricarbone conduit à un seul produit **15** marquant de nouveau le caractère activant du groupement benzène chrometricarbone. Nous n'avons pu, par contre, obtenir ni une mono, ni une dinitrosation à partir de ce même substrat dicomplexé. La réaction qui s'accompagne d'un dégagement gazeux, donne de nombreux produits parmi lesquels nous avons pu isoler l'oxime du benzaldéhyde complexé **1** (Rdt. 36%).

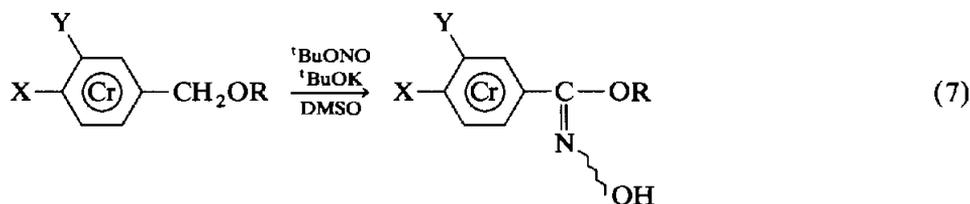


Schéma 8.

Notons également que le *mé*ta-méthoxybenzyléther chrometricarbonyle donne les hydroximates isomères **13** attendus (Schéma 2). Avec le même complexe, Uemura *et al.*, en utilisant le butyllithium associé à la TMEDA, ont obtenu avec le chloroformiate d'éthyle, uniquement des produits d'addition correspondant à la formation de carbanions aryliques [13] (Schéma 2). Ce résultat qui diffère de ceux obtenus par Davies *et al.* avec la même base pour d'autres éthers complexés [14] (Schéma 2) s'explique par un effet chélatant, associant les groupements méthoxy et stabilisant les carbanions aryliques. La réactivité, uniquement benzylrique, observée ici, pourrait refléter de nouveau, dans un cas très favorable à la réactivité arylique, la très grande affinité du système ^tBuOK-DMSO pour les hydrogènes benzylriques. D'ailleurs, nous avons pu observer une chimiosélectivité identique avec le formol et l'oxalate d'éthyle [15].

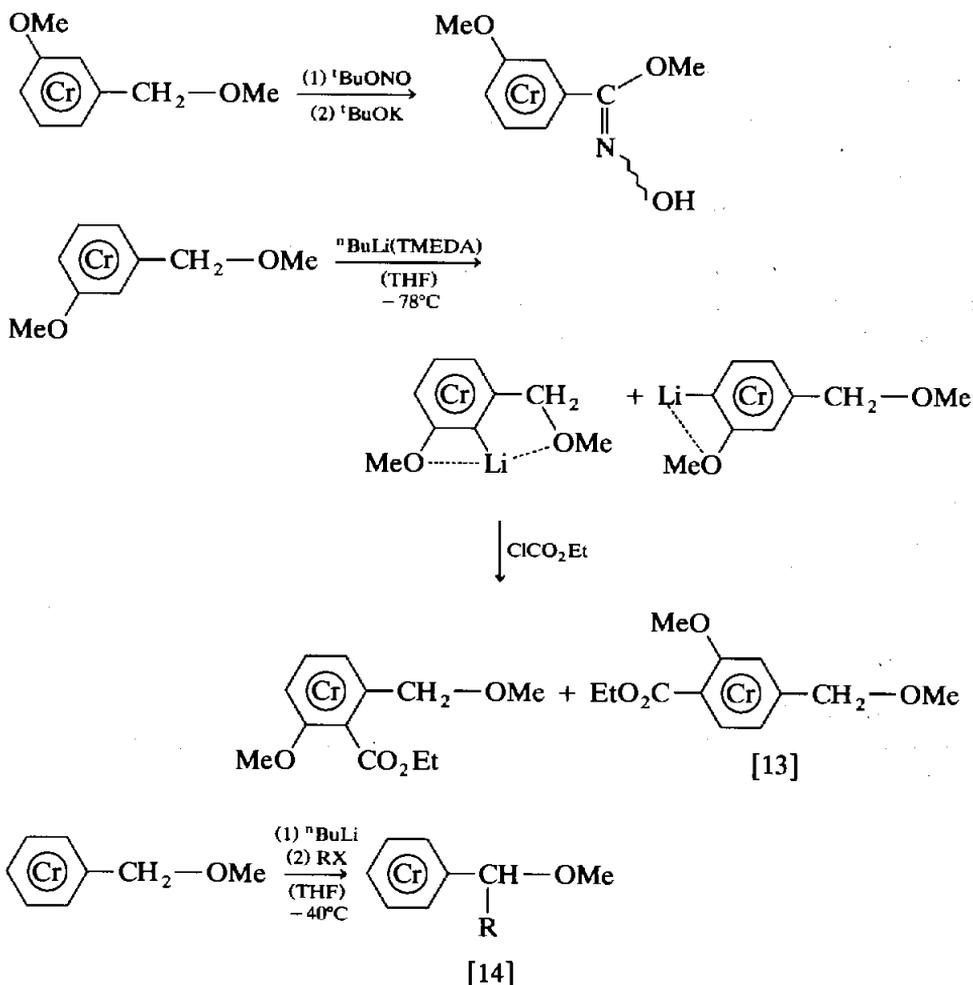


Schéma 9.

Finalement, pour évaluer l'influence d'un groupement méthoxy sur la formation et la réactivité d'un carbanion, nous avons appliqué la réaction de nitrosation à

deux molécules modèles susceptibles du fait de la complexation de donner un carbanion benzylique "classique" et un carbanion benzylique α -méthoxylé:

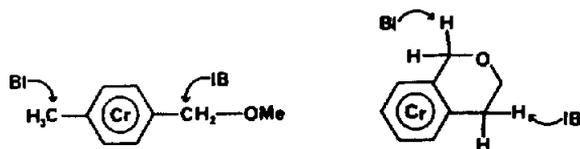


Schéma 10.

Il est admis en effet sur la base de résultats expérimentaux et théoriques qu'un groupement OR accroît l'acidité cinétique des hydrogènes situés en α et stabilise les carbanions formés [16]. Le caractère attracteur de l'oxygène l'emporterait donc sur l'interaction déstabilisatrice qui apparaît entre les doublets libres de l'oxygène et celui du carbanion formé ou en cours de formation.

Conformément à ces prévisions, on obtient avec le paraméthylbenzylméthyléther chrometricarbonyle, uniquement les hydroximates **14** *Z* et *E* (Tableau 3). Un résultat comparable a été obtenu par Davies *et al.* lors de la méthylation dans des conditions basiques différentes (BuLi-THF, -40°C) de l'éther méthylique du tétralol chrometricarbonyle *endo* [14]. Par contre, avec l'isochromane chrometricarbonyle, la régiosélectivité de la nitrosation est inversée. On isole les monooximes isomères **16** accompagnées d'une plus faible quantité d'oxime-hydroximate **17** correspondant à une double nitrosation:

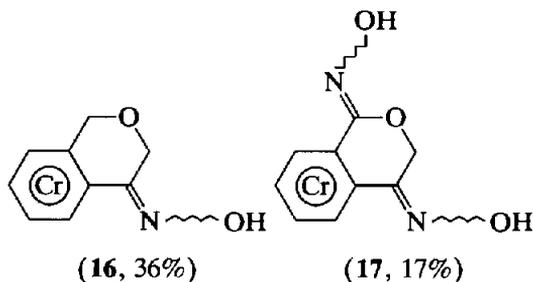


Schéma 11.

La plus faible réactivité du site situé en α de l'oxygène pourrait être la conséquence de la moins grande capacité d'adaptation conformationnelle des doublets de l'hétéroatome en série cyclique:

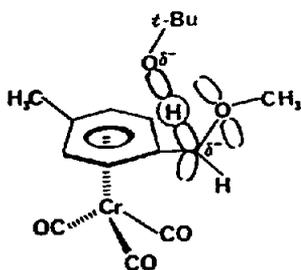


Schéma 12.

Conclusion

L'accroissement de l'acidité des hydrogènes benzyliques par l'adjonction d'un groupement chrometricarbylole permet de réaliser dans des conditions réactionnelles aisées à mettre en oeuvre, des nitrosations de carbures benzéniques et d'éthers benzyliques.

Les composés obtenus pouvant être aisément décomplexés, cette réaction constitue une extension d'un procédé jusqu'alors limité aux dérivés benzéniques activés par des groupements très attracteurs d'électrons.

L'absence de transposition de Wittig fait que la synthèse des hydroximates décrite ici, constitue la voie d'accès la plus directe à cette classe de composés.

Partie expérimentale

Tous les produits décrits ici ont été caractérisés, par leurs spectres RMN ^1H réalisés avec un spectrographe Varian EM 360 (60 MHz) ou avec un spectromètre Bruker WP 250 (250 MHz) en solution dans l'acétone d_6 , par leurs spectres IR réalisés avec un spectromètre IR Perkin-Elmer 1320 et par leurs spectres de masse réalisés au Centre de Mesures Physiques de Rennes.

Les rendements des oximes et hydroximates isolés figurent aux Tableaux 1 et 2 (oximes) et 3 (hydroximates) et leurs caractéristiques aux Tableaux 4 (oximes) et 5 (hydroximates). Le DMSO est conservé sur tamis moléculaire et le THF est distillé sur sodium en présence de benzophénone. Le $^1\text{BuOK}$ et le bis (triméthylsilyl) amidure de sodium sont des produits commerciaux. Les hydrocarbures benzéniques complexés sont obtenus par condensation directe des composés benzéniques commerciaux avec du chromehexacarbonylole dans un mélange éther dibutylique/THF (80/20). Les rendements sont compris entre 70 et 90%. Les éthers de méthyle complexés sont obtenus par la méthylation en milieu basique des alcools complexés correspondants (base $^1\text{BuOK}$; agent méthylole: sulfate de méthyle; solvant THF). Le dibenzyléther et l'isochromane chrometricarbylole sont obtenus par complexation directe (isochromane chrometricarbylole: PF 75°C; RMN ^1H 250 MHz (acétone- d_6): 1.9 (m, 2H) 3.3 (m, 2H); 3.85 (d, $J = 15$ Hz, 1H); 4.15 (d, $J = 15$ Hz, 1H); 4.3 ppm (m, 4H); spectrométrie de masse: ionisation chimique: 271 ($M + \text{H}^+$), 288 ($M + \text{NH}_4^+$); IR (KBr) $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1948, 1892 cm^{-1}).

Mode opératoire général de la mononitrosation (solvant DMSO; base $^1\text{BuOK}$; température 20°C)

Dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère d'argon ou d'azote, on introduit à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) et sous agitation 4 mmol de complexe dissous dans un minimum de DMSO (5-6 ml) puis 10 mmol de $^1\text{BuONO}$ (2.5 éq. soit 1.19 ml). Une coloration rouge orangée apparaît. On ajoute alors 8 mmol de tertiobutylate de potassium (2 éq. soit 0.896 g). La solution prend une couleur rouge sombre. Après une demi-heure, on ajoute de nouveau 10 mmol de $^1\text{BuONO}$ (1.19 ml). La réaction est suivie par chromatographie couche mince. Au bout d'une heure, le contenu du tube de Schlenk est versé sur de la glace pilée. Les produits sont extraits à l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sur MgSO_4 , le solvant est évaporé. Le produit brut de la réaction est chromatographié sur plaques de gel de silice (solvant éther/éther de pétrole ou éther/pentane).

Tableau 4
Caractéristiques des oximes

	IR (cm ⁻¹)		RMN ¹ H (ref. TMS)(ppm)			Spectre de masse		Point fusion (°C)	
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{C}_\alpha\text{H}_5\text{Cr})$	$\delta(\text{C-H})$	$\delta(\text{OH})$	Autres δ	masse théorique		masse trouvée
1E	3380	1975	5.68 (m,3H)	7.84 (s,1H)	10.72 (s,1H)		Z + E		
	1875	1875	5.95 (m,2H)				256.9780	256.9771	257 (M ⁺ ,7); 229 (M ⁺ - CO,1); 201 (M ⁺ - 2CO,2);
1Z	3240	1955	5.65 (m,3H)	7.08 (s,1H)	11.17 (s,1H)				185 (M ⁺ - 3CO,2); 52 (Cr ⁺ ,86); 28 (CO ⁺ ,100).
	1885	1885	6.35 (d,2H)						127 décompo- sition
2E	3540	1965	5.33-6.17 (m,4H)	8 (s,1H)	10.9 (s,1H)	3.87 (s,3H,OMe)	Z + E		
	3480	1880					289.9886	286.9887	287 (M ⁺ ,3); 231 (M ⁺ - 2CO,2); 203 (M ⁺ - 3CO,2); 185 (M ⁺ - 3CO - H ₂ O,18); 52 (Cr ⁺ ,62); 28 (CO ⁺ ,100).
2Z	3270	1960	5.4-6 (m,3H)	7.2 (s,1H)	11.4 (s,1H)	3.80 (s,3H,OMe)			
	1895	1870	6.1 (s,1H)						97
3E	3360	1955	5.9 (m,4H)	7.97 (s,1H)	10.8 (s,1H)	1.33 (s,9H, ^t Bu)			
	1875	1875					313.0406	313.0408	313 (M ⁺ ,3); 285 (M ⁺ - CO,0); 257 (M ⁺ - 2CO,1); 229 (M ⁺ - 3CO,3); 211 (M ⁺ - 3CO - H ₂ O,73); 52 (Cr ⁺ ,100); 28 (CO ⁺ ,96).

3Z	3300	1960	5.53-6.13 (d, J = 6 Hz, 2H)	7.23 (s, 1H)	11.27 (s, 1H)	1.33 (s, 9H, ¹ Bu)	313.0406	313 (M ⁺ , 6)	124
	3260	1880	6.13-6.47 (d, J = 6 Hz, 2H)					257 (M ⁺ - 2CO, 1); 229 (M ⁺ - 3CO, 4) 211 (M ⁺ - 3CO - H ₂ O, 25) 52 (Cr ⁺ , 43) 28 (CO ⁺ , 100).	
4E	3260	1960 1885	5.33-5.67 (m, 4H)	7.77 (s, 1H)	10.7 (s, 1H)	2.27 (s, 3H, CH ₃)		Z + E	118
4Z	3220	1970 1890	6.07 (d, J = 6 Hz, 2H) 6.40 (d, J = 6 Hz, 2H)	7.00 (s, 1H)	11.13 (s, 1H)	2.27 (s, 3H, CH ₃)		Ionisation chimique 272 (M + H ⁺) 289 (M + NH ₄ ⁺)	140
5E	3340	1970 1875	5.16-5.63 (m, 3H) 5.9 (d, 2H)		10.78 (s large, 1H)	2.13 (s, 3H, CH ₃)		Z + E	137
5Z	3240	1960 1880	5.17-5.5 (m, 3H) 5.75 (d, 2H)		10.36 (s large, 1H)	2.10 (s, 3H, CH ₃)		Ionisation chimique 272 (M + H ⁺) 289 (M + NH ₄ ⁺)	117 décompo- sition
6E	3280 3230	1955 1860	5.6-6 (m, 3H) 6.06-6.33 (m, 2H)		10.8 (s large, 1H)	1.07 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃) 2.66 (q, J = 7 Hz, 2H, CH ₂)	Z + E 285.0093	285 (M ⁺ , 3); 257 (M ⁺ - CO, 1); 229 (M ⁺ - 2CO, 4);	117
6Z	3280 3240	1965 1880	5.46-6 (m, 3H) 6.17 (d, 2H)		10.66 (s large, 1H)	1.05 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃) 2.56 (q, J = 7 Hz, 2H, CH ₂)	285.0089	201 (M ⁺ - 3CO, 9); 52 (Cr ⁺ , 69); 28 (CO ⁺ , 100).	120 décompo- sition

Tableau 4 (continué)

	IR (cm ⁻¹)		RMN ¹ H (ref. TMS)(ppm)		Autres δ	Spectre de masse		Point fusion (°C)
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$		masse théorique	masse trouvée	
7E	3300	1960	5.33-5.79	10.96	3.89	Z + E		
+			(m,3H,Z + E)	(s large,1H Z)	(s,2H,CH ₂ ph,Z)		347.0249	347.0254
7Z^a	3240	1870	5.89-6.23	11.6	4.09			347(M ⁺ ,2);
			(m,2H,Z + E)	(s large,1H E)	(s,2H,CH ₂ ph E)			331 (M ⁺ - O,1);
					6.47-7.63			247 (M ⁺ - O -
					(m,5H)ph,Z + E)			3CO,27)
								52 (Cr ⁺ ,49);
								28 (CO ⁺ ,100).
8E^b	3290	1970	5.5 (d,2H)	10.23	0.22 (t,3H,CH ₃	mélange du composé complexé et non complexé		
				(s large,1H)	ester non complexé)			
		1905	6.13 (d,2H)	non complexé et	0.27 (t,3H,CH ₃ ,	oxime non complexé	343 (M ⁺ ,0.24);	
				non complexé	ester complexé)			
		1880			2.27 (s,3H,Bct CH ₃)			
					2.45 (s,3H,phCH ₃)	207.0895	207.0884	287 (M ⁺ - 2CO,0.12);
					4.4 (q,2H),	oxime complexé		259 (M ⁺ - 3CO,0.24);
					CH ₂ ester complexé	343.0148	343.0135	207 (M ⁺ ,59);
					et non complexé			117 (CH ₃ phCN ⁺ ,100);
					7.33 (d,2H,ph)			52 (Cr ⁺ ,5);
					7.67 (d,2H,Ph)			28 (CO ⁺ ,22).

9E	3450	1960	5.33–6 (m,3H)	10.53–11 (s large,1H)	2.2–3.06 (m,6H,CH ₂ cycle)	327.0199	327.0190	327 (M ⁺ ,8); 211 (M ⁺ –0.7); 271 (M ⁺ –2CO,4) 243 (M ⁺ –3CO,11); 227 (M ⁺ –O–3CO,67); 52 (Cr,52); 28 (CO ⁺ ,100).
+	1870							
9Z					3.77 (s,3H,OMe)			
10^c	3550	1980 1900	5.45–5.9 (m,4H)	10.85 (s large,1HX,E,Z) 11.20 et 11.4 (2 s large, 2H) (E,Z. et Z.Z)	7.10 (s,1H,H _{anti} (Z,E) 7.12 (s,2H,H _{anti} (Z,Z) 7.9 (s,1H,H _{syn} (E,Z) 2.2 (s,3H,CH ₃)			Ionisation chimique 301 (M + H ⁺) 318 (M + NH ₄ ⁺)
11E	3545	1980	5.3–6 (m,3H)	10.83 (s large,1HX,E)				Ionisation chimique 272 (M + H ⁺) 289 (M + NH ₄ ⁺)
+	1850	1850	6.1 (s,1H)	11.23				
11Z^d			7.06 (s,Z)	9.9				Ionisation chimique 300 (M + H ⁺) 317 (M + NH ₄ ⁺)
16E	3325	1970	5.7–5.9 (m,2H)	(s large,1H) 11.45	4.95 (d,J = 16 Hz,1H,CH cycle) 5.35 (d, J = 16 Hz,1H,CH cycle)			
+	1895	1895	6.05–6.25 (m,2H)	(s large,1H)				
16Z^e								

^a Estimation RMN 60% E et 40% Z. ^b Estimation RMN 70% non complexé et 30% complexé. ^c Estimation RMN 42%E.Z et 58% Z.Z. ^d Estimation RMN 72% E et 28% Z. ^e Estimation RMN 60%–40%.

14E	3270	1960 1870	5.4 (d, J = 6 Hz, 2H) 6.3 (d, J = 6 Hz, 2H)	2.23 (s, 3H, CH ₃) 3.7 (s, 3H, OCH ₃)	9.5 (s large, 1H)	301.0042	301.0033	301 (M ⁺ , 4); 253 (M ⁺ - OMe - OH, 17); 245 (M ⁺ - 2CO, 1); 217 (M ⁺ - 3CO, 2); 169 (CH ₃ Bet - CN ⁺ , 34) 117 (CH ₃ PhCN ⁺ , 100); 52 (Cr ⁺ , 50); 28 (CO ⁺ , 44).	102
14Z	3300	1960 1870	5.4 (d, J = 6 Hz, 2H) 6.22 (d, J = 6 Hz, 2H)	2.3 (s, 3H, CH ₃) 4.21 (s, 3H, OCH ₃)	10.15 (s large, 1H)	301.0042	301.003	301 (M ⁺ , 8); 253 (M ⁺ - OMe - OH, 8); 245 (M ⁺ - 2CO, 3); 217 (M ⁺ - 3CO, 4); 169 (CH ₃ Bet - CN ⁺ , 23) 117 (CH ₃ PhCN ⁺ , 62); 52 (Cr ⁺ , 42); 28 (CO ⁺ , 100).	127
15E +	3370 3220	1970 1890	5.33-6.53 (m, 5H)	5.2 (s, 2H, CH ₂ Ph) 7.43 (m, 5H, Ph)	9.8 (s large, 1H) 10.36 (s large, 1H)	363.0199	363.0210	363 (M ⁺ , 3); 279 (M ⁺ - CO, 5); 52 (Cr ⁺ , 36); 28 (CO ⁺ , 100).	200
17	3295	1975 1905	5.8 (t, J = 6.2 Hz, 1H) 5.9 (t, J = 6.2 Hz, 1H) 6.1 (d, J = 6.2 Hz, 1H) 6.9 (d, J = 6.2 Hz, 1H)	4.8 (s, 2H, CH ₂ cycle)	9.9 (s large, 1H) 11.6 (s large, 1H)			Ionisation chimique 309 (M + H ⁺); 342 (M + NH ₄ ⁺).	décomposi- tion

^a Estimation RMN 54% E et 46% Z.

On récupère les oximes *Z* et *E* et parfois une faible quantité de complexe n'ayant pas réagi.

Le même mode opératoire est appliqué à 0°C. A cette température, le complexe est dissous dans un mélange de DMSO et de THF (50/50).

Réaction du toluène chrometricarbone avec le nitrite de tertiobutyle (solvant THF; base bis(triméthylsilyl) amidure de sodium)

Dans un tube de Schlenk, maintenu sous argon, on ajoute sous agitation à température ambiante, 0.282 g de base sililée (1.53 mmol) dans une solution de 0.250 g de toluène chrometricarbone (1.1 mmol) dans 5 ml de THF. La solution laissée sous agitation pendant 20 min prend une coloration rouge orange. On ajoute alors 0.4 ml de ¹BuONO (3.37 mmol). Au bout d'une demi-heure, on hydrolyse sur la glace pilée. Après les traitements habituels et chromatographie sur plaques de gel de silice, on récupère 0.130 g (Rdt. 51%) d'un mélange d'oximes isomères *Z* et *E*.

Réactivité de xylènes chrometricarbone dans les conditions d'une dinitrosation (solvant DMSO; base ¹BuOK, 20°C)

Dans un tube de Schlenk, maintenu sous argon, on ajoute sous agitation à température ambiante (~ 20°C), 0.200 g de xylène chrometricarbone (0.83 mmol), puis 0.5 ml de nitrite de tertiobutyle (5 éq. soit 4.15 mmol) dans 5 ml de DMSO. La solution prend une coloration rouge orange. On ajoute alors 0.372 g de ¹BuOK dissout dans le THF (4 éq. soit 3.32 mmol). La solution prend une coloration rouge foncé. Au bout de 15 min, on injecte de nouveau 0.5 ml de ¹BuONO. La réaction est laissée sous agitation pendant 20 min. On hydrolyse alors sur de la glace pilée. Après les traitements habituels, on isole les oximes (cas du *para*-xylène et du *méta*-xylène) et les dioximes isomères (cas du *méta*-xylène) par chromatographie sur plaques de gel de silice (solvant éther/pentane).

Le même mode opératoire est appliqué à l'isochromane chrometricarbone et au *para*-méthylbenzylméthyléther chrometricarbone. A partir de l'isochromane chrometricarbone, on isole la monooxime **16** (Rdt. 36%) et l'oxime hydroximate **17** (Rdt. 17%).

Réaction du méta-méthoxybenzylméthyléther chrometricarbone avec le formol

Dans un tube de Schlenk, on dissout sous agitation à température ambiante (~ 20°C) 1.44 g (5 mmol) de complexe dans le minimum de DMSO. On ajoute 0.225 g de paraformaldéhyde, puis 1.12 g (10 mmol) de ¹BuOK. La solution prend une coloration rouge sombre. Au bout de 20 min, on hydrolyse sur de la glace pilée. On extrait à l'éther, on lave à l'eau et on sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther et chromatographie sur plaques de gel de silice (solvant éther/éther de pétrole) on récupère 0.810 g d'alcools d'addition (mélange de diastéréoisomères, Rdt. 51%) et 0.170 g de dialcool (Rdt. 10%).

Les caractéristiques des produits isolés figurent à la référence 15.

Réaction du méta-méthoxybenzylméthyléther chrometricarbone avec l'oxalate d'éthyle

Le même mode opératoire est utilisé. A partir de 0.8 g de complexe, on récupère 0.84 g de cétone ester d'addition (Rdt. 78%).

Les caractéristiques du produit isolé figurent à la référence 15.

Remerciements

Nous remercions Monsieur Jean-Paul Lemasson pour sa collaboration technique.

Bibliographie et notes

- 1 (a) A. Ceccon et G.S. Biserni, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 313; (b) W. Trahanovsky et R.J. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2897; (c) A. Ceccon et A. Cambaro, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 209; (d) F. Terrier, P.G. Farrel, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 4 (1985) 1291; (e) C.F. Bernasconi, R.D. Bunnell et F. Terrier, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6514.
 - 2 G. Jaouen, dans H. Alper (Ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1978.
 - 3 Pour des références récentes: (a) J.Y. Le Bihan, M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, D. Gentric, B. Caro, J.Y. Saillard, G. Jaouen et S. Top, *Tetrahedron*, 44 (1988) 3565; (b) J. Albert et S.G. Davies, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 5945 et références citées.
 - 4 M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, D. Gentric, J.Y. Le Bihan et B. Caro, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 353.
 - 5 (a) J. Blagg et S.G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 653; (b) idem, *Tetrahedron*, 41 (1987) 4463.
 - 6 O. Touster, *Org. React.*, 7 (1953) 327.
 - 7 Pour des exemples de synthèses d'oximes, voir S.F. Forman, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3323. Pour la mise en oeuvre de cette réaction en série (arène) FeC_5H_5 , voir C. Moinet et E. Raoult, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 337.
 - 8 Note préliminaire: D. Senechal, M.C. Senechal-Tocquer, D. Gentric, J.Y. Le Bihan, B. Caro, M. Gruselle et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 632. Dans la note préliminaire, la température générale de réaction a été notée 0°C par erreur.
 - 9 C.G. McCarty, dans S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley Interscience, 1970 p. 386 et références citées.
- La configuration *E* ou *Z* des oximes et des hydroximates complexés a été déterminée par RMN ^1H (solvant CD_3COCD_3). Pour les benzaloximes, il est admis que le proton aldéhydique de l'isomère *E* (*syn*) résonne à champ plus faible que celui correspondant à l'isomère *Z* (*anti*). Ce même critère a été appliqué aux groupements méthylènes des cétoximes et méthoxy des hydroximates. Pour les oximes *Z* et *E* de l'acétophénone chrometricarbonyle, il ne nous a pas été possible de nous baser sur ce principe, les déplacements chimiques des groupements méthyles étant très peu différents. Nous avons effectué l'attribution des configurations en comparant les déplacements chimiques des hydrogènes des groupements hydroxy avec ceux des autres cétoximes isomères isolées.
- Pour les benzaloximes complexées *Z* et *E* substituées, il existe des corrélations linéaires distinctes entre le déplacement chimique des hydrogènes aldéhydiques et les σ de Hammett (isomère *E* $\rho = 1.05$; isomère *Z* $\rho = 0.81$). Des corrélations identiques ont été mises en évidence en série non complexée mais dans un solvant différent [17].
- De nombreuses relations de Hammett, dont une impliquant des déplacements chimiques [18] ont été reportées en série complexée et comparées avec celles de la série non complexée [19]. D'une manière générale, la complexation atténue l'effet électronique des substituants [18]. Bien qu'il puisse paraître délicat de comparer des résultats obtenus dans des solvants différents, on peut cependant remarquer ici une tendance opposée.
- Seules les benzaloximes *Z* et *E* obtenues à partir du *para*-tertiobutyltoluène chrometricarbonyle n'entrent pas dans la corrélation. Ce comportement particulier pourrait être la conséquence de l'effet stérique du groupement tertio-butyle qui impose au trépied une configuration la plus décalée possible par rapport au ^1Bu et éclipsée par rapport à la fonction oxime. Finalement, notons que le déplacement chimique des méthyles des groupements méthoxy des hydroximates *Z* et *E* est totalement insensible aux effets des substituants.
- 10 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2207.
 - 11 J. Brocard, J. Lebib et D. Couturier, *Bull. Soc. Chim. France*, (1982) 2237.
 - 12 S. Top, B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 787.

- 13 M. Uemura, N. Nishikawa, K. Take, M. Ohnishi, K. Hirotsu, T. Higuchi et Y. Hayashi, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 2349.
- 14 J. Blagg, S.G. Davies, N.J. Holman, C.A. Laughton et B.E. Mobbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1986) 1581.
- 15 (a) $m\text{-OMeBctCH}_2\text{OMe} + \text{C}_2\text{O}_4\text{Et}_2 \rightarrow m\text{-OMeBctCH(OMe)COCO}_2\text{Et}$ (mélange de diastéréoisomères, Rdt. 78%). RMN CDCl_3 (60 MHz) 1.4 (t, 3H, CH_3); 3.75 (s, large, 6H, 2 OMe); 4.5–4.8 (2H, CH_2); 4.9–5.8 ppm (m, 5H, CH+4H cycle aromatique). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1960–1870; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1740 cm^{-1} . Spectrométrie de masse (ionisation chimique NH_3): 389 ($M + \text{H}^+$), 406 ($M + \text{NH}_4^+$). (b) $m\text{-OMeBctCH}_2\text{OMe} + \text{Formol} \rightarrow m\text{-OMeBctCH(OMe)CH}_2\text{OH}$ (A) + $m\text{-OMeBctC(OMe)(CHOH)}_2$ (B) (A: Rdt. 51%, B: Rdt. 10%). A: RMN $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (250 MHz), mélange de deux diastéréoisomères; 3.56 (s, 3H, OMe (1diastéréoisomère)); 3.59 (s, 3H, OMe (1 diastéréoisomère)); 3.77 (s, 5H, OMe + CH_2); 3.95–4.15 (m, 2H, CH + OH); 5.20–5.28 (2 doublets, 1H, H aromatique); 5.40–5.44 (t, 1H, H aromatique); 5.53 (s, 1H, H aromatique); 5.60–5.88 ppm, (2 doublets, 1H, cycle aromatique). IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3460; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1960, 1870 cm^{-1} . Spectrométrie de masse (ionisation chimique NH_3): 319 ($M + \text{H}^+$); 336 ($M + \text{NH}_4^+$). B: RMN $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (250 MHz), 3.53 (s, 3H, OMe); 3.76 (s, 3H, OMe); 3.91–4.07 (m, 6H, $2\text{CH}_2 + 2\text{OH}$); 5.48–5.78 ppm (m, 4H, H cycle aromatique). IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3270; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1965, 1870 cm^{-1} . Spectrométrie de masse (ionisation chimique NH_3): 349 ($M + \text{H}^+$); 366 ($M + \text{NH}_4^+$).
- 16 Pour une discussion sur ce sujet, on pourra consulter: (a) A. Krief, *Tetrahedron*, 36 (1980) 2531; (b) J.S. Sawyer, T.L. McDonald et G.J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3376.
- 17 I. Pejkovic-Tacic, M. Hranisavjevic-Jakovijevic, S. Nesic, C. Pascual et W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 125 (1965) 1157.
- 18 A. Wu, E.R. Biehl et P.C. Reeves, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 53.
- 19 Pour une discussion sur ce sujet, on pourra consulter: P.J. Dossier, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 207.