

## Preliminary Communication

### Fonctionnalisations régio et stéréospécifiques successives en méta et en ortho des $\eta^6$ -arènetricarbonylchrome

Jacques Brocard, Sophie Goetgheluck et Lydie Pelinski

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Synthèse Organométallique, URA 402, Bâtiment C4, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Reçu le 9 janvier 1994; révisé le 17 janvier 1994)

#### Abstract

The  $\eta^6$ -1-methoxy-2,3-dimethylbenzenetricarbonylchrome and the  $\eta^6$ -1-dimethylamino-2,3-dimethylbenzenetricarbonylchrome are chemically functional on the methyl group 3 first; the methyl group 2, which is less reactive, is functional later. The  $\eta^6$ -1-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalenetricarbonylchrome is difunctional on positions 5 then 8 using two different electrophiles.

#### Résumé

Le  $\eta^6$ -1-méthoxy-2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome et le  $\eta^6$ -1-diméthylamino-2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome sont fonctionnalisés en priorité sur le méthyle en 3; le méthyle en 2, moins réactif, est fonctionnalisé ensuite. Le  $\eta^6$ -1-diméthylamino-5,6,7,8-tétrahydronaphtalènetricarbonylchrome est difonctionnalisé en positions 5 puis 8 avec deux électrophiles différents.

Key words: Chromium

La fonctionnalisation régiospécifique et stéréospécifique des sites benzyliques par l'intermédiaire d'un organométallique, qui active temporairement l'arène, est une technique bien connue [1]. Le comportement des carbanions benzyliques stabilisés, générés par  $t$ BuOK, en présence d'aldéhyde a été particulièrement étudié [2,3]. L'orientation de l'attaque benzylique par les effets électroniques a été mise en évidence. Lorsque deux sites potentiels d'attaque en position méta et para par rapport au groupement méthoxy ou diméthylamino

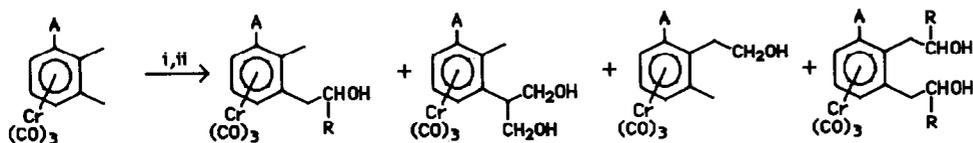
sont présents sur la même molécule, seuls les produits portant le groupement hydroxyméthyle en méta sont obtenus [4]. D'autre part, la réactivité des groupements alkyles en ortho de ces mêmes groupements électro-donneurs a été constatée: les  $\eta^6$ -orthoalkylanisoltricarbonylchrome réagissent avec les aldéhydes en présence de  $t$ BuOK [5].

Dans le but d'étudier la régiosélectivité entre les positions ortho et méta réactives séparément, une série de complexes les mettant en compétition a été préparée. Nous reportons les résultats de la réaction du  $\eta^6$ -1-méthoxy-2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome **1a**, du  $\eta^6$ -1-diméthylamino-2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome **1b**, du  $\eta^6$ -1-méthoxy-5,6,7,8-tétrahydronaphtalènetricarbonylchrome **6a** et du  $\eta^6$ -1-diméthylamino-5,6,7,8-tétrahydronaphtalènetricarbonylchrome **6b** avec le méthanal et le benzaldéhyde [6] (Schémas 1 et 2). L'attribution du site de fonctionnalisation est basée sur le changement des signaux RMN des deux méthyles du complexe de départ dans les différents produits obtenus [7]. On constate que les rendements en produits portant le (ou les) groupement hydroxyméthyle sur le carbone en méta du substituant (**2a**, **3a** et **2b**, **3b**) sont très supérieurs (47% et 41%) à ceux de leurs isomères substitués en ortho (**4a** et **4b**) (4% et 5%). La double attaque en méta, qui conduit à **3a** et **3b**, n'est possible qu'avec le méthanal, de même qu'une très minime condensation en ortho (**4a** et **4b**). Une double attaque faible en méta et en ortho conduisant aux diols **5a** et **5b** ou **5c** et **5d** est observée avec les deux électrophiles. Avec le méthanal et le complexe méthoxylé **1a**, le rapport des attaques méta/ortho est de 86/14 et de 82/18 pour son homologue diméthylaminé **1b** [8\*]. Quand on utilise le benzaldéhyde ce rapport est plus faible avec **1a** (75/25) et plus élevé avec **1b** (88/12). Cette réaction donne peu d'induction asymétrique: la séparation des diastéréoisomères de **2c** indique un excès diastéréoisomérique de 16% et de 10% pour **2d**. Les complexes **5c** et **5d** sont aussi des mélanges de diastéréoisomères, mais plus difficiles à séparer.

Les complexes **6a** et **6b** sont démonstratifs de la régiospécificité et de la stéréospécificité de la réaction (Schéma 2). Les complexes méta substitués **7a** ou **7b**, seuls produits obtenus, portent exclusivement le groupement hydroxyméthyle en position relative anti

Correspondence to: Dr. J. Brocard.

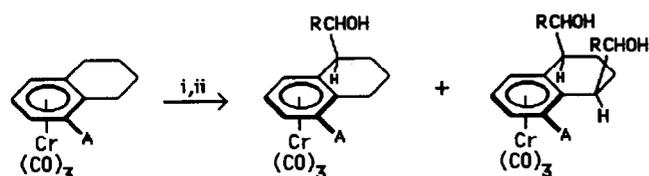
\* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.



A = OCH <sub>3</sub> : <b>1a</b>	R = H	<b>2a</b> = 16%	<b>3a</b> = 31%	<b>4a</b> = 4%	<b>5a</b> = 11%
A = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : <b>1b</b>		<b>2b</b> = 30%	<b>3b</b> = 11%	<b>4b</b> = 5%	<b>5b</b> = 8%
A = OCH <sub>3</sub> : <b>1a</b>	R = Ph	<b>2c</b> = 23%	<b>3c</b> = 0%	<b>4c</b> = 0%	<b>5c</b> = 12%
A = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : <b>1b</b>		<b>2d</b> = 31%	<b>3d</b> = 0%	<b>4d</b> = 0%	<b>5d</b> = 5%

i = <sup>t</sup>BuOK dans le DMSO, ii = RCHO

Schéma 1.



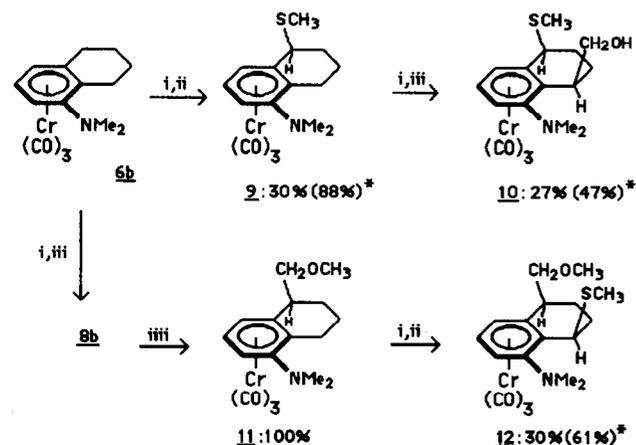
A = OCH <sub>3</sub> : <b>6a</b>	R = H:	<b>7a</b> : 20%	<b>8a</b> : 0%
A = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : <b>6b</b>		<b>7b</b> : 54% (34%) <sup>a</sup>	<b>8b</b> : 0% (60%) <sup>a</sup>

A = OCH <sub>3</sub> : <b>6a</b>	R = Ph:	<b>7c</b> : 24%	<b>8c</b> : 20%
A = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : <b>6b</b>		<b>7d</b> : 20%	<b>8d</b> : 0%

i = <sup>t</sup>BuOK dans le DMSO; ii = RCHO. (<sup>a</sup> ii = 3 HCHO).

Schéma 2.

par rapport au greffon tricarbonylchrome. L'étude RMN des deux stéréoisomères syn et anti obtenus par décomplexation et recomplexation de **7b** confirme la



i = <sup>t</sup>BuOK dans le DMSO; ii = CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>; iii = HCHO; iiiii = HNa, CH<sub>3</sub>I dans THF. \* Les rendements entre parenthèses sont basés sur le complexe consommé.

Schéma 3.

stéréochimie anti attendue de **7b** [9\*]. On constate avec intérêt que lorsqu'on utilise un excès de méthanal (Schéma 2, note a), le complexe ortho et méta difonctionnalisé **8b** est obtenu avec un rendement de 60%. Cette propriété particulière est assez prometteuse pour tenter l'introduction successive de deux électrophiles différents. Après déprotonation, **6b** est traité par MeSSMe et ensuite par HCHO (Schéma 3). Le complexe **10** attendu est obtenu. L'intérêt d'une telle possibilité est illustré par l'inversion de l'ordre d'addition des électrophiles. Ce procédé permet d'obtenir le complexe **12** dont le positionnement des fonctions est inversé (Schéma 3).

En conclusion, la déprotonation benzylique des  $\eta^6$ -2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome et  $\eta^6$ -5,6,7,8-tétrahydronaphtalènetricarbonylchrome substitués par un groupement électrodonneur a lieu de préférence en position méta, la position ortho reste cependant réactive. Cette différence de réactivité rend possible l'introduction successive de deux électrophiles différents.

## Références et notes

- (a) M. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, J. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129 (1992) 121; (b) F. Rose-Munch, R. Khourzom, J.P. Djukic, A. Perrotty, E. Rose et J. Brocard, *J. Organomet. Chem.* 470 (1994) 131.
- G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2207.
- J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.
- J. Brocard et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 295.
- J. Lebibi, L. Pelinski, L. Maciejewski et J. Brocard, *Tetrahedron*, 46 (1990) 6011.
- Une mmole de complexe est mélangée avec 1, 2 équivalents d'aldéhyde (polyacétal) et 1, 2 équivalents de <sup>t</sup>BuOK dans 5 ml de DMSO. On hydrolyse en milieu acide après deux heures de réaction.
- La détermination de la position du groupement CH<sub>2</sub>OH des différents complexes obtenus est basée sur le déplacement chimique des singulets des protons benzyliques [3] et sur des résultats

non publiés. Par exemple, pour la réaction de **1a** avec le méthanal, on observe les valeurs suivantes: **1a**  $\delta = 2,14$  ppm (méthyle en ortho) et  $\delta = 2,28$  ppm (méthyle en méta); **2a**  $\delta = 2,17$  ppm (méthyle en ortho) et déblindage du signal du méthyle en méta; **3a**  $\delta = 2,20$  ppm (méthyle en ortho) et déblindage du signal du méthyle en méta; **4a**  $\delta = 2,32$  ppm (méthyle en méta) et déblindage du signal du méthyle en ortho.

8 Ces rapports sont calculés en tenant compte d'une attaque méta double pour **3a** et **3b**.

9 La décomplexation de **7b** et la recomplexation du ligand libre par

le chrome hexacarbonyle donne un mélange de **7b** et de son stéréoisomère (43%/57%). L'étude RMN  $^1\text{H}$  de ce dernier montre le déblindage du signal du  $\text{CH}_2$  du groupement hydroxyméthyle de **7b** de  $\delta = 3,77$  ppm à  $\delta = 3,83$  ppm et le blindage concomitant du signal de l'hydrogène benzylique  $\text{H}^5$  de **7b** de  $\delta = 2,97$  ppm à  $\delta = 2,84$  ppm et prouve sa stéréochimie syn ainsi que la stéréochimie anti de **7b** [10].

10 (a) M. McGlinchey, R. Burns, R. Hofer, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 5 (1986) 104; (b) J. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 640.