

DETECTION PAR RMN D'UNE CHIRALITE CENTREE SUR UN ATOME DE CHROME

G. JAOUEN, A. MEYER et G. SIMONNEAUX

Laboratoire de Chimie des Organométalliques - U.E.R. Structure et

Propriétés de la Matière - Université de Rennes - 35031 RENNES CEDEX

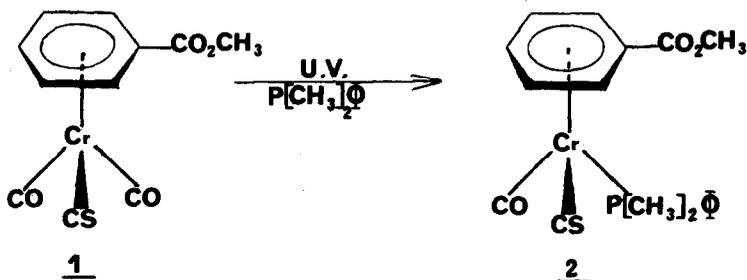
(Received in France 9 November 1973; received in UK for publication 15 November 1973)

La détection d'une chiralité centrée sur un atome quelconque se fait couramment par la mesure de l'activité optique. Elle peut aussi s'effectuer par RMN en mettant en évidence les groupes diastéréotopiques. La présente communication illustre ce dernier point pour une asymétrie centrée sur un atome de chrome.

Dans la note précédente nous montrons que la création d'une liaison Cr-CS offre une voie d'accès à des complexes où le métal possède un environnement asymétrique (1). Ce plan de synthèse a été de nouveau suivi mais les ligands sont maintenant choisis en fonction des impératifs de la RMN. En effet cette technique de détection ne nécessite pas un dédoublement des complexes mais elle impose que certains ligands possèdent des groupes magnétiquement non équivalents. Aussi deux approches ont-elles été envisagées, d'une part la greffe sur le chrome de la diméthyl phényl phosphine, d'autre part celle du méthyl-2 benzoate de méthyle.

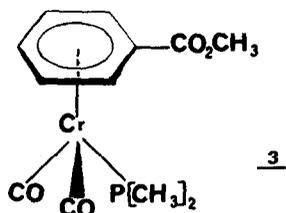
Examinons les résultats ainsi obtenus.

Le composé 2 a été préparé par irradiation d'une solution benzénique de 1 (1) vers 320 nm en présence de diméthyl phényl phosphine. Les rendements sont de l'ordre de 80 % (2).

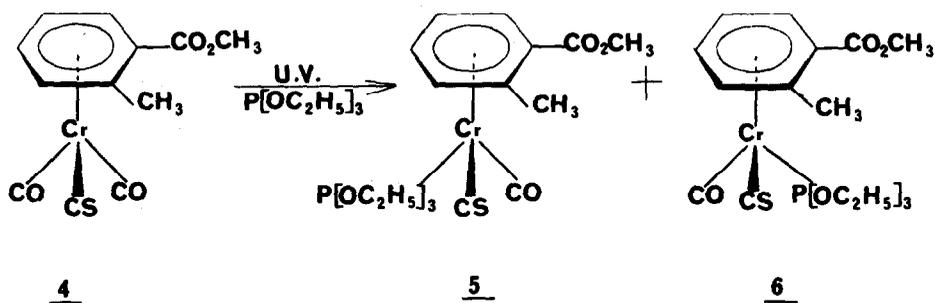


Les groupes carbonyle et thiocarbonyle sont suffisamment différents pour que la non équivalence magnétique des deux méthyles liés au phosphore se manifeste nettement. En effet, en solution dans l'acétone deutérée, ils résonnent à  $\delta = 1,85$  et  $\delta = 1,97$  ppm\*. Chacun de ces signaux est dédoublé par suite d'un couplage avec le phosphore ( $J = 8,5$  Hz). On met ainsi en évidence, pour la première fois, une chiralité centrée sur un atome de chrome.

La validité de cette détection ne peut être suspectée car dans le complexe 3  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$   $\text{F} : 62^\circ\text{C}$  qui possède un plan de symétrie les groupes gem-méthyles restent équivalents. On observe, dans  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , un seul doublet centré à  $\delta = 1,65$  ppm ( $J = 8$  Hz).

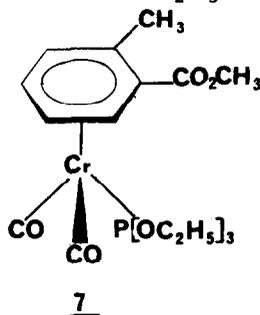


Le complexe 4,  $\text{F} : 68^\circ\text{C}$  a été préparé selon le procédé déjà signalé par l'intermédiaire du cyclooctène cis (1). Il présente, au même titre que son précurseur chrome tricarbonylé, une chiralité planaire due à une disubstitution dissymétrique du cycle aromatique (3). La création d'une asymétrie centrée sur le chrome doit alors se traduire par la formation de diastéréoisomères tels que, par exemple, 5 et 6 du schéma (4). Le problème revient donc à les décélérer.

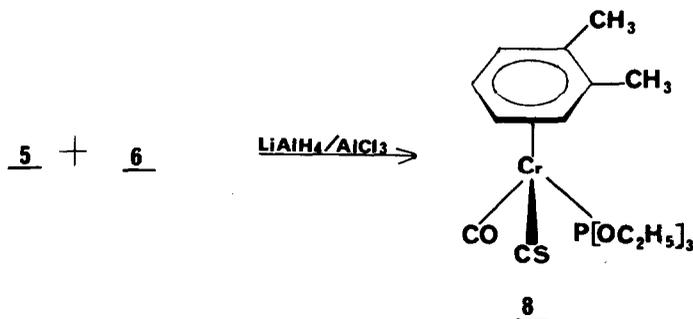


Ceci est aisément réalisable par RMN. Le spectre du mélange de 5 et 6 dans l'acétone deutérée présente une différenciation des groupes méthyles et esters greffés sur le cycle aromatique (5). Pour les méthyles on observe deux signaux sensiblement d'égales intensités (6) à  $\delta_{\text{CH}_3} = 2,47$  ppm et  $\delta_{\text{CH}_3} = 2,50$  ppm ( $\Delta\nu = 1,8$  Hz). Pour les fonctions esters on note une résonance à  $\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 3,87$  ppm et  $\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 3,86$  ppm ( $\Delta\nu = 0,7$  Hz). L'asymétrie liée au métal est donc ainsi de nouveau mise en évidence.

Ajoutons que pour le composé 7, F : 50°C où le chrome n'est pas chiral on n'observe pas de dédoublement des signaux,  $\delta_{\text{CH}_3} = 2,48$  ppm et  $\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 3,82$  ppm ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).



La chiralité planaire de 5 et 6 peut être détruite. Il suffit pour cela de réduire la fonction ester par le mélange  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ . Dans le complexe racémique 8, F : 57°C il ne subsiste alors que l'asymétrie centrée sur le métal (7).



La facilité de la réduction (Rdt : 95 %) incite à penser que l'ion carbonium intermédiaire est fortement stabilisé.

Dans le complexe 8 les méthyles sont diastéréotopiques et résonnent en RMN à  $\delta = 2,075$  et  $2,11$  ppm ( $\Delta\nu = 2,2$  Hz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ). Ceci est une autre conséquence de l'environnement asymétrique du chrome.

BIBLIOGRAPHIE et RENVOIS

- 1) G. JAUEN, Communication accompagnatrice.

L'ensemble de ce travail a fait l'objet d'une communication orale à ANGERS le 29 Juin 1973 lors d'une réunion de la Société Chimique de France.

- 2) Tous les produits nouveaux cités ici possèdent une analyse convenable ou une masse moléculaire exacte.
- 3) C'est ainsi que l'ortho méthyle benchrotrénoate de méthyle 1 S  $|\alpha|_D^{25} = + 97^\circ$  (C = 2,15 CHCl<sub>3</sub>) de pureté optique P = 95 % donne le complexe 4, F : 76°C,  $|\alpha|_D^{25} = + 183^\circ$  (C = 1,96 CHCl<sub>3</sub>)  
 RMN :  $\delta_{CH_3} = 2,53$  ppm et  $\delta_{CO_2CH_3} = 3,93$  ppm, singulets (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>).
- 4) Sur le schéma ne figure arbitrairement que la forme énantiomère 1 S pour 4. Mais le problème est exactement le même avec le racémique.
- 5) Nous n'avons pas réussi de séparation chromatographique de 5 et 6. Le spectre enregistré est celui du brut de réaction débarrassé des sous-produits par chromatographie sur plaques de gel de silice (Rdt : 74 %).
- 6) Ceci n'implique pas nécessairement qu'il n'y ait aucune sélectivité lors de la réaction 4 → 5 + 6 effectuée dans le benzène en irradiant vers 320 nm. En effet par recristallisation du mélange 5 + 6 dans l'hexane nous avons séparé deux sortes de cristaux rouges F : 73°C et 68°C correspondant vraisemblablement à un enrichissement en l'un des diastéréoisomères. Or la simple dissolution de l'une ou l'autre forme dans l'acétone suffit pour rééquilibrer le mélange à 50/50 environ.
- 7) Ce travail effectué sur un mélange actif enrichi en l'une des formes F : 55°C ne nous a pas permis d'obtenir un complexe 8 actif. Il y a racémisation soit au cours de la réaction soit en solution.
- \* Les enregistrements de RMN ont été effectués à l'aide d'un appareil VARIAN A 60 A.