

COMPORTEMENT DES ALLYLBENZENES CHROMETRICARBONYLE  
EN MILIEU BASIQUE

D. GENTRIC, J-Y. LE BIHAN, M-C. SENECHAL-TOCQUER, D. SENECHAL et B. CARO \*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques

E.R.A 477, Université de RENNES

IUT-LANNION - Route de Perros-Guirec - 22300 LANNION

ABSTRACT : Allylbenzene, estragole and safrole complexed by a  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  unit react in THF and in the presence of  $\text{tBuOK}$ , with carbonyl compounds to produce exclusively the  $\gamma$  adducts. The para methoxy allylbenzene complex opposed with  $\text{OCHO}$  and furfural in excess affords ketones via in situ OPPENAUER-WOODWARD oxydation.

La métallation de l'allylbenzène, en milieu basique, ainsi que l'addition d'électrophiles sur l'entité métallée formée, soulèvent des problèmes de réactivité et de régiosélectivité. Ainsi, l'arrachement d'un des hydrogènes benzyliques par une base, donne des résultats très décevants avec le butyllithium dans l'éther (1) et l'amylsodium dans le pentane (2). L'emploi comme solvant, d'ammoniac liquide (1) (3), ou de THF associé au butyllithium (4) permet cependant l'obtention de l'entité métallée avec un bon rendement. Quant à la régiosélectivité, elle varie avec la nature des électrophiles opposés au dérivé de l'allylbenzène, des conditions basiques et réactionnelles utilisées. On observe cependant une réactivité très marquée de la position  $\alpha$  (voir schéma I) même, par exemple, pour des aldéhydes et des cétones très encombrées stériquement (4).

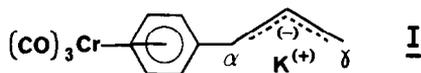


Schéma I

Par ailleurs, l'exaltation de l'acidité cinétique d'hydrogènes situés en  $\alpha$  d'un noyau benzénique complexé par un groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (5) ainsi que la stabilisation des carbanions qui en résultent (6) ont été établies. Ces propriétés ont été mises à profit pour alkyler (7) et fonctionaliser (8) des carbures benzéniques dans des conditions particulièrement douces, inopérantes en série non complexée. Il paraissait tentant d'étendre ce schéma à l'allylbenzène et à ses dérivés naturels, la complexation par l'encombrement stérique qu'elle apporte devant jouer un rôle sur la régiosélectivité.

L'ajout de  $\text{tBuOK}$  à une solution jaune d'allylbenzène chrometricarbonyle I (9) dans le D.M.S.O. où le THF provoque l'apparition instantanée d'une coloration rouge intense caractéristique des anions allyliques tel que I (schéma I) (1).

La présence d'un intermédiaire anionique est confirmée en IR par l'émergence sous l'influence de la base, à côté de celles propres au groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  de 2 (schéma II) d'absorptions à plus faibles nombres d'onde (para méthoxy-allylbenzène  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  solvant D.M.S.O. :  $\nu \text{C} \equiv \text{O}$  :  $1955 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1870 \text{ cm}^{-1}$  ; idem + tBuOK,  $\nu \text{C} \equiv \text{O}$  :  $1890 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1795 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1765 \text{ cm}^{-1}$  (10)).

L'hydrolyse d'une telle solution (allylbenzène  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 1 équivalent ; tBuOK, 1 équivalent ; solvant D.M.S.O.) laissée sous agitation pendant 20 mn à température ambiante permet de récupérer un mélange composé de 73% d'allylbenzène chrometricarbonyle et de 27% de propénylbenzène chrometricarbonyle. Ce résultat diffère de celui de D.J. CRAM et Coll. qui, dans le même milieu, ont observé, en série non complexée, une isomérisation quasi-totale (% de propénylbenzène > 99%) (11). Ces deux différentes constatations suggèrent une stabilisation de l'entité anionique par le groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Celle-ci est cependant piégée (12) par différents dérivés carbonylés non énolisables (13) présents dans le milieu réactionnel, pour donner des produits d'addition correspondant uniquement à une réactivité inédite de l'électrophile (schéma II) en position  $\gamma$ . Bien que pouvant dépendre des électrophiles utilisés et d'autres facteurs, la régiosélectivité observée ici, pourrait être une manifestation de l'encombrement stérique du noyau benzénique complexé dont l'influence se fait tout naturellement moins sentir en position  $\gamma$ .

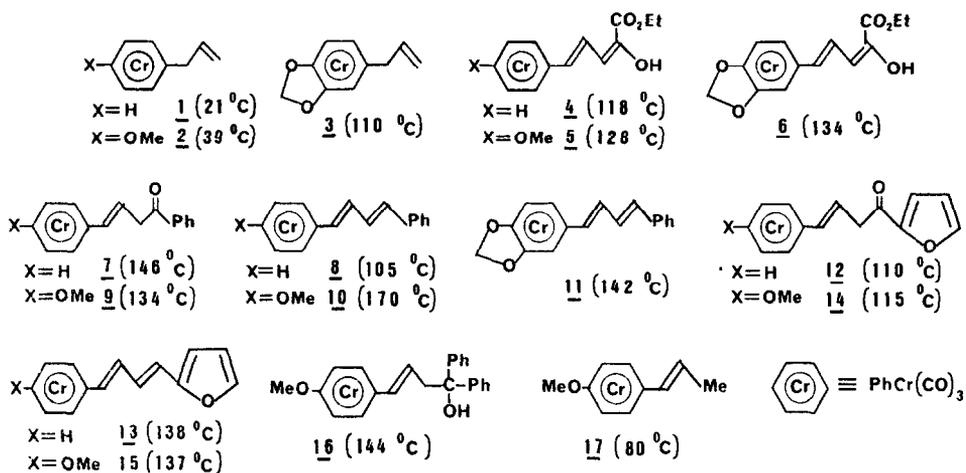


Schéma II (9)

Si l'action de l'oxalate d'éthyle sur 1, 2 et 3 et de la benzophénone sur 2, conduit aux produits attendus pour une addition en position  $\gamma$  avec des rendements compris entre 40 et 80% (schéma II : produits 4, 5, 6 et 16) celles du benzaldéhyde et du furfural méritent un commentaire particulier. En effet, l'emploi du benzaldéhyde en excès (12) sur l'estragole chrometricarbonyle 2 conduit après hydrolyse à la cétone 9 (Rdt 95%) et à une faible quantité de diène 10. Ce résultat est inversé avec l'allylbenzène 1, la cétone 7 devenant très minoritaire (Rdt < 5%). Cette tendance, bien que moins marquée, se retrouve avec le furfural, les cétones 12 (Rdt 20%) (14) et 14 (Rdt 47%) cotoyant les diènes 13 (Rdt 63%) et 15 (Rdt 27%).

La formation de cétone reportée ici pourrait être la conséquence, comme nous l'avons déjà signalé (15) d'un transfert d'hydrure, faisant intervenir l'alcoolate de potassium intermédiaire sur l'aldéhyde présent en excès (schéma III). Nous avons d'ailleurs vérifié sur 2 que l'emploi de quantité stoechiométrique de benzaldéhyde exclut toute formation de cétone. Seul, le diène 10 se forme dans ces conditions. L'effet globalement donneur du groupement méthoxy en para, en défavorisant quelque peu la déshydratation, et en exaltant le transfert d'hydrure, pourrait expliquer cette inversion de réactivité. Cette évolution constitue une nouvelle extension de l'oxydation d'OPPENAUER modifiée par WOODWARD et d'autres, pour oxyder la quinine (et ses dérivés) en quinone (16).

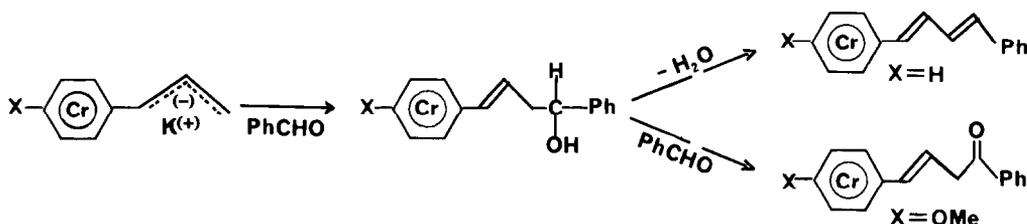


Schéma III

Finalement, notons que l'anéthole chrometricarbonylé 17 (17) soumis aux mêmes conditions réactionnelles conduit avec le benzaldéhyde à un résultat identique à 2 alors que le dérivé non complexé ne réagit pas dans l'ammoniaque liquide et subit une réaction d'addition nucléophile avec le butyllithium dans l'éther (1).

Nous poursuivons cette étude pour préciser le rôle véritable du groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur la régiosélectivité.

**REMERCIEMENTS** : Nous remercions Monsieur Le Professeur G. JAOUEN de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS pour d'utiles discussions. Messieurs J-P. LE MASSON, de l'IUT de LANNION, J-Y. LE GALL et Mademoiselle E. GENTRIC, de l'Université de BREST, pour les spectres RMN et IR.

#### BIBLIOGRAPHIE ET RENVOIS

- (1) H.F. HERBRANDSON et D.S. MOONEY ; J. Am. Chem. Soc., 79, 5809, (1957). Dans ces conditions, le butyllithium réagit également sur les hydrogènes du cycle benzénique.
- (2) R.Y. MIXER et W.G. YOUNG ; J. Am. Chem. Soc., 78, 3379, (1956).
- (3) (a) T.W. CAMPBELL et W.G. YOUNG ; J. Am. Chem. Soc., 69, 3066, (1947).  
(b) *ibid.*, 71, 296, (1949). (c) W.G. YOUNG, M. KOSMIN, R.Y. MIXER et T.W. CAMPBELL ; *ibid.*, 74, 608, (1952).
- (4) (a) F. GERARD et P. MIGINIAC ; Bull. Soc. Chim. France, 1924, (1974),  
(b) *ibid.*, 2527, (1974). Sous contrôle cinétique, quelque soit le métal considéré (Li, Na, Zn) les aldéhydes réagissent de façon privilégiée en position  $\alpha$  (4a). Seules, les cétones très encombrées, comme la benzophénone (1) (3a) et la diisopropylcétone donnent les produits d'addition uniquement en  $\gamma$  (4b).

- (5) (a) A. CECCON et G.S. BISERNI ; J. Organometal. Chem. 39, 313, (1972). (b) G.R. KNOX, D.G. LEPPARD, P.L. PAUSON et W.E. WATTS ; J. Organometal. Chem., 34, 347, (1972). (c) W. TRAYANOVSKY et R.J. CARD ; J. Am. Chem. Soc., 94, 2897, (1972). (d) A. CECCON et A. CAMBARO ; J. Organometal. Chem., 275, 209, (1984). (e) F. TERRIER, P.G. FARREL, J. LELIEVRE, S. TOP et G. JAOUEN ; Organometallics, 4, 1291, (1985).
- (6) J. BLAGG, S.G. DAVIES et B.E. MOBBS ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 619, (1985).
- (7) (a) G. JAOUEN, A. MEYER et G. SIMMONEAUX, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 813, (1975). (b) G. SIMMONEAUX et G. JAOUEN ; Tetrahedron, 85, 2449, (1979).
- (8) (a) J. BROCARD, J. LEBIBI et D. COUTURIER ; Bull. Soc. Chim. France, 2237, (1982). (b) B. CARO, J-Y. LE BIHAN, J-P. GUILLOT, S. TOP et G. JAOUEN ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 475, (1984).
- (9) L'allylbenzène chrometricarbyone 1, l'estragole chrometricarbyone 2 et le safrole chrometricarbyone 3 sont obtenus par condensation directe du composé benzénique avec du chrome hexacarbonyle dans un mélange d'éther dibutylique et de THF. Les rendements sont de l'ordre de 60 à 70%. Tous les composés décrits ici (schéma II) ont été caractérisés par IR, RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C), spectrographie de masse et analyse élémentaire. Dans tous les cas, un seul des diastéréoisomères possibles est isolé. Le composé 16 est isolé sous la forme trans (4b). Le transfert d'hydrure ne devant pas modifier la stéréochimie autour de la double liaison, la disposition trans est également la plus probable pour les cétones 7, 9, 12 et 14.
- (10) Pour les études IR sur les entités anioniques stabilisées par le groupement Cr(CO)<sub>3</sub>, on pourra consulter : (a) S. TOP, thèse RENNES (1979), série B, N° 310, (b) N.A. USTYNYUK ; J. Organometal. Chem., 270, 185, (1984).
- (11) S. W. ELA et D.J. CRAM, J. Am. Chem. Soc., 88, 5791, (1966).
- (12) Les réactifs sont ajoutés dans l'ordre suivant : dérivé allylique, 1 équivalent ; dérivé carbonylé, 2,5 équivalents ; tBuOK, 2 équivalents (solvant THF). L'emploi de NaH dans le DMF permet d'isoler avec 2 et le benzaldéhyde en excès, l'alcool d'addition (Rdt 44%) et le diène (Rdt 5%) sans formation de cétone.
- (13) L'iodure de méthyle, les aldéhydes ou les cétones énolesables, qui réagissent avec tBuOK, ne donnent pas, dans ces conditions, de réaction.
- (14) Le rendement reporté ici, constitue une estimation. La cétone 12 est, en effet difficilement isolée d'un mélange contenant un produit de double condensation du furfural sur 1.
- (15) M-C. SENECHAL-TOCQUER, D. SENECHAL, J-Y. LE BIHAN, D. GENTRIC et B. CARO ; J. Organometal. Chem., 291, C5, (1985) et résultats non publiés.
- (16) (a) R.B. WOODWARD, N.L. WENDLER et F. BRUTSKY ; J. Am. Chem. Soc., 67, 1425, (1945). (b) E.W. WARNHOFF et P. WARNHOFF ; J. Org. Chem., 28, 1431, (1963).
- (17) Obtenu par isomérisation de l'estragole chrometricarbyone par tBuOK dans le THF.

(Received in France 10 April 1986)