

TRANSPOSITION [2, 3] DE WITTIG DIASTEREOSPECIFIQUE EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE

J. BROCARD\*, M. MAHMOUDI, L. PELINSKI ET L. MACIEJEWSKI.

Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

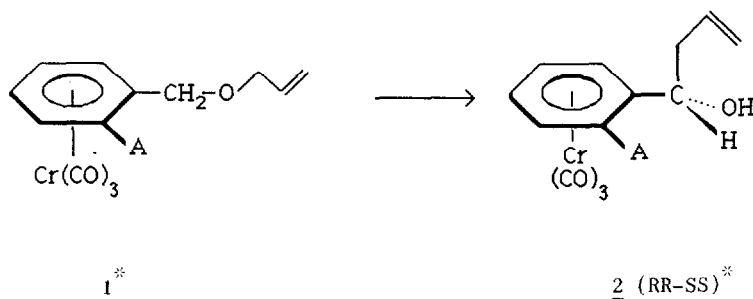
Summary :

The (2,3) Wittig rearrangement of ortho substituted benzyl chrome tricarbonyl allyl ethers has been shown to exhibit a remarkably high degree of (RR,SS) diastereoselection.

Les préparations et les réactions des carbanions benzyliques des arènes chrome tricarbonyles ont fait l'objet de nombreuses études (1). Lorsque ces carbanions sont issus de complexes portant deux hydrogènes benzyliques diastéréotopiques leur condensation avec les électrophiles s'accompagne d'une induction importante. Les hydrogènes benzyliques sont rendus non équivalents par un carbone asymétrique voisin (2) ou un centre chiral métallo-cénique (3). Dans ce dernier cas le groupement phényl chrome tricarbonyle est à la fois activant et inducteur. Un carbanion benzylique chiral complexé a été préparé par transposition d'un imino carbanion non complexé (4). Une communication récente indique que la stabilisation du carbanion benzylique par le noyau complexé supprime totalement la transposition des éthers allyliques y compris celle de l'allyl benzyl chrome tricarbonyle éther (5).

Dans cette note nous reportons la transposition diastéréospécifique d'éthers d'allyl et de benzyl chrome tricarbonyle substitués. La stabilisation des carbanions par le groupement phényl chrome tricarbonyle diminue la vitesse de transposition, et permet l'attaque des électrophiles, mais ne la supprime pas. Ainsi la transformation de l'éther d'allyl et de benzyle chrome tricarbonyle 1a, non observable à  $-40^{\circ}$  au bout de 1 heure, donne en 6 heures 98 % de phényl chrome tricarbonyle-1 butène-3 ol-1 2a. Dans les mêmes conditions

expérimentales les éthers ortho substitués 1b-1e conduisent aux alcools 2 avec des rendements élevés. Cette réaction ne donne qu'un seul diastéréoisomère (6). L'induction du centre chiral métallocénique sur la configuration du nouveau centre chiral benzylique est totale (schéma 1).



\* un seul énantiomère représenté

Schéma 1

La comparaison des rendements obtenus à partir des éthers 1b, 1c et 1d (entrées 3, 4, 5) montre que l'encombrement du carbone 3 de l'allyl ne gêne pas l'approche du carbanion.

Lorsque l'éther porte un groupement méthoxylé une substitution partielle de ce groupement conduisant à l'éther 3 est observée (schéma 2). SEMMELHACK et Coll. ne le constatent pas quand ils traitent l'anisol chrome tricarbonyl par butyllithium à  $-78^\circ$  (7). ROSE et coll. observent le départ de  $C_6H_5OD$  par acidification avec  $D^+$  du mélange phénoxy benzène chrome tricarbonyl nucléophile (8). Pour ces composés méthoxylés la température, peu influente lors de la réaction des autres complexes (entrées 4 et 5), devient un facteur déterminant. Le rapport entre la déprotonation et la substitution s'inverse de  $0^\circ$  à  $-50^\circ$  (entrées 6-8). A cette température la substitution est presque supprimée.

Cette transposition (2,3) trouve ses limites dans une trop grande stabilisation du carbanion. Les essais effectués sur l'ortho méthyl ou ortho méthoxy phényl chrome tricarbonyl-2 acétate d'allyl ne donne aucune réaction bien que la formation du carbanion soit certaine (9). Il est à noter que le complexe ester ortho méthoxylé ne subit aucune substitution ; la stabilisation du carbanion dans le noyau (10) empêche l'attaque nucléophile.

La configuration relative (RR-SS) du diastéréoisomère unique obtenu par transposition (2,3) est établie par comparaison avec les produits de complexation du ligand libre de 2. Les alcools benzyliques chiraux ortho substitués se complexent de préférence en diastéréoisomère (RR-SS) (11). La réaction de l'(ortho méthoxy phényl)-1 butène-3 ol-1 conduit à 81 % d'un complexe identique à celui obtenu par action du butyllithium sur 1e. On attribue donc à 2e la configuration relative (RR-SS).

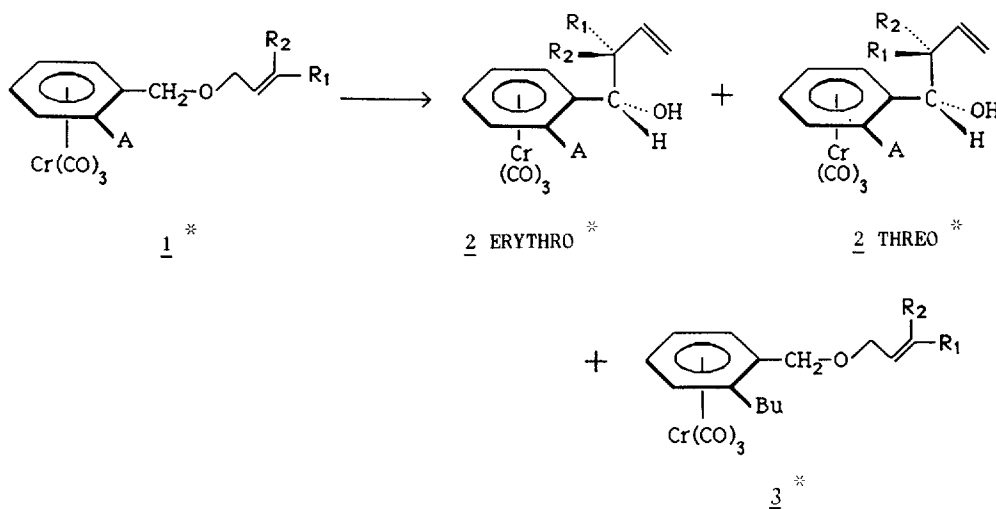
Lorsque les substituants  $R_1$  et  $R_2$  sont différents un troisième centre de chiralité apparaît sur le carbone allylique du produit de réaction 2. Une corrélation entre la configuration relative des carbones benzylique et allylique chiraux du produit final (thréo ou érythro) et la configuration (E) ou (Z) de l'éther de crotyle de départ a été établie (12)

Tableau : Action du butyllithium sur les éthers d'allyl benzyl chrome tricarbonyle 1.

Entrée	Ether	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Conditions	% Rdt <sup>a)</sup> en 2	% Rdt <sup>a)</sup> en 3	% non transf.:
1	<u>1a</u>	H	H	H	6h ; (-60°)	98	-	-
2	<u>1b</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	" "	82	-	-
3	<u>1c</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sup>b)</sup>	" "	90 <sup>c)</sup>	-	-
		CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>				
4	<u>1d</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4h ; (-60°)	88	-	-
5	"	"	"	"	4h ; (-20°)	90	-	-
6	<u>1e</u>	OCH <sub>3</sub>	H	H	20mn ; (-0°)	16	63	4
7	"	"	"	"	2h ; (-40°)	30	48	4
8	"	"	"	"	4h ; (-50°)	49	5	15
9	"	"	"	"	6h ; (-80°)	-	-	100

a) Rendement calculé en produits isolés ; b) En mélange : 80 % d'isomère (E) , 20 % d'isomère (Z) ; c) Mélange thréo erythro : voir texte.

(13). L'éther 1c utilisé est un mélange d'isomères : 80 % de forme (E) et 20 % de (Z). La transposition conduit à 2c qui est un mélange de 80 % de diastéréoisomère erythro et de 20 % de thréo (14)(schéma 2). La sélectivité de la transposition de l'éther de crotyl (E) en thréo et (Z) en erythro (12)(13) ne se retrouve pas avec les éthers complexés. La filiation entre



\* un seul énantiomère représenté

Schéma 2

la stéréochimie (E) ou (Z) de l'éther éthylénique de départ et la configuration thréo ou erythro de l'alcool final reste à établir, ainsi que l'influence des conditions expérimentales dont dépend aussi la proportion des diastéréoisomères (13). Une étude complémentaire est en cours pour élucider ces différents points.

#### REFERENCES ET NOTES

1. Références récentes : a) J. BROCARD, J. LEBIBI, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 295 ; b) J. BLAGG, S. DAVIES, *Tetrahedron*, 1987, 4463.
2. J. BLAGG and S. DAVIES, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 653.
3. J. BROCARD, J. LEBIBI, *J. Organometal. Chem.*, 1986, 310,C 63.
4. A. SOLLADIE-CAVALLO, D. FARKHANJ, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 1331.
5. J. BLAGG, S. DAVIES, N. HOLMAN, C. LAUGHTON, B. MOBBS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1986, 1581.
6. L'analyse HPLC ne permet pas de détecter l'autre isomère.
7. M. SEMMEMHACK, J. BISAHA, M. CZARNY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 768.
8. J.C. BOUTONNET, F. ROSE-MUNCH, E. ROSE, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3989.
9. H. DESABBAYES, M. BOUDEVILLE, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 4104.
10. a) A. CECCON, A. GAMBARO, A. ROMANIN, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 254, 199 ; b) A. CECCON, A. GAMBARO, A. VENZO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 540 ; c) S. TOP, G. JAOUEN, B. SAYER, M. Mc GLINCHEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6426.
11. J. BROCARD, J. LEBIBI, L. PELINSKI et M. MAHMOUDI, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 6326.
12. K. MIKAMI, K. AZUMA, T. NAKAI, *Tetrahedron*, 1984, 2303.
13. K. MIKAMI, Y. KIMURA, N. KISHI, T. NAKAI, *J. Org. Chem.*, 1983, 279.
14. Après décomplexation le mélange réactionnel 2c étudié en RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) montre un doublet  $\delta = 4,78$  ppm ; J = 5,56 Hz que l'on attribue à l'isomère erythro et un autre doublet  $\delta = 4,63$  ppm ; J = 4,78 Hz correspondant au thréo (N. SAYO, E. KITAHARA, T. NAKAI, *Chem. Letters*, 1984, 259).

(Received in France 15 January 1989)