

## ALKYLATION SELECTIVE DE SUBSTITUANTS AROMATIQUES ACTIVES PAR UN GREFFON CHROME CARBONYLE

GÉRARD SIMONNEAUX\* et GÉRARD JAOUEN

Stéreochimie des Eléments de Transition, Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA CNRS n° 477,  
Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

(Received in France 29 January 1979; Received in the UK for publication 26 March 1979)

**Résumé**—L'acétophénone, le phénylacétate de méthyle et le toluène chrome tricarbonyle (ou leurs dérivés) peuvent être alkylés aisément par l'hydrure de sodium dans le diméthylformamide ou le tertibutylate de potassium dans le diméthylsulfoxyde. L'activation, liée à la présence du greffon électroattracteur  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , peut être tempérée en remplaçant un CO par  $\text{P}(\text{OPh})_3$  ou accrue en substituant un carbonyle par un thiocarbonyle ( $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ ), selon la sélectivité souhaitée (monoalkylation, dialkylation, etc).

**Abstract**—The complexes  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})\text{Cr}(\text{CO})_3$ , where X is  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3$  are readily alkylated by either sodium hydride in DMF or by potassium tert-butoxide in DMSO. The activating influence brought about by the electron-withdrawing effect of the  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  group can be modified by replacement of a carbonyl group by  $\text{P}(\text{OPh})_3$  or CS which lead to mono or dialkylated products respectively.

L'alkylation, à l'aide d'halogénures d'alkyle est une réaction importante en synthèse organique. Elle s'effectue aisément lorsque le centre réactionnel est activé par deux groupes fonctionnels électro-attracteurs en position  $\alpha$  (cétone, ester, nitrile, etc). Par contre, l'alkylation de substrats organiques faiblement activés par exemple porteurs d'hydrogènes benzylques, requiert l'emploi de bases fortes souvent associées à des solvants aprotiques très polaires.<sup>2</sup> Toute modification temporaire d'un dérivé aromatique augmentant l'activation d'atomes d'hydrogènes en  $\alpha$  présenterait ainsi un intérêt synthétique. Il apparaît dès lors tentant d'utiliser l'influence électronique du greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  à cet égard. En effet, bien que de nombreuses études, tant thermodynamiques<sup>3</sup> que cinétiques,<sup>4</sup> aient montré le caractère électro-attracteur de ce groupe greffé sur un arène, cette propriété n'a été que peu exploitée en synthèse organique pour favoriser la formation de carbanions en  $\alpha$  du ligand aromatique.<sup>5</sup>

Au début de ce travail, un accroissement sensible de l'acidité cinétique du carbone en  $\alpha$  de l'entité complexée, par rapport au précurseur organique, avait déjà été clairement signalée.<sup>6</sup> Cependant, la nature et l'amplitude du pouvoir délocalisant du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  faisaient toujours problème.<sup>40,6</sup> Signalons à ce propos une étude infra-rouge récente du complexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}^-\text{K}^+$ . Elle a montré une diminution du  $\nu_{\text{CO}}$  moyen du trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  de  $40\text{ cm}^{-1}$  par rapport au précurseur neutre  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$ , suggérant une accumulation importante de la charge sur le métal.<sup>7</sup> La question de la nucléophilie effective du carbanion et par là même sa potentialité en synthèse restait donc posée.

Nous présentons dans ce mémoire quelques exemples d'alkylations de substituants aromatiques

activés par le greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . De plus, la réactivité des complexes chrome carbonyles peut être modifiée par une substitution de carbonyles par des ligands variés L (CS,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , etc).<sup>8</sup> Les greffons  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ , ainsi préparés, offrent une gamme électronique étendue et laissent entrevoir un meilleur contrôle de la sélectivité. Ces expériences de modulation de l'effet du greffon<sup>9</sup> associées à quelques uns des résultats détaillés dans le présent mémoire ont déjà fait l'objet d'une communication préliminaire.<sup>10</sup> La synthèse des complexes est réalisée avec de bons rendements<sup>3a</sup> et la méthode de décomplexation ne pose pas de problème.<sup>11</sup>

### Alkylation du phénylacétate de méthyle et du phénylpropionate de méthyle

La C- $\alpha$  métallation d'esters carboxyliques par des alcoolates de sodium, conduit souvent par condensation de Claisen aux esters  $\beta$ -cétoniques. Cette autocondensation peut être inhibée par des amidures alcalins qui favorisent l'alkylation.<sup>12</sup> Cependant, l'alkylation des esters phénylacétiques, bien que possédant deux hydrogènes légèrement acides, est difficile car la présence nécessaire de bases fortes peut favoriser aussi l'hydrolyse basique de l'ester.<sup>13</sup> La complexation du phényl acétate de méthyle par le greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  permet de surmonter cette difficulté et la diméthylation<sup>12</sup> a pu être réalisée dans des conditions douces ( $T = 25^\circ\text{C}$ , 10 mm) (Schéma 1). Le substrat non complexé ne réagit pas dans les conditions opératoires utilisées.

Cette réaction, étendue au bromure de phénéthyle donne un rendement convenable (72%) en produit dialkylé. Une  $\beta$ -élimination sur le dérivé halogéné prédomine avec le phénylacétate de méthyle libre.<sup>14</sup> La formation d'un dérivé cyclobutanique en présence de dibromopropane illustre à nouveau cette exaltation de réactivité. La

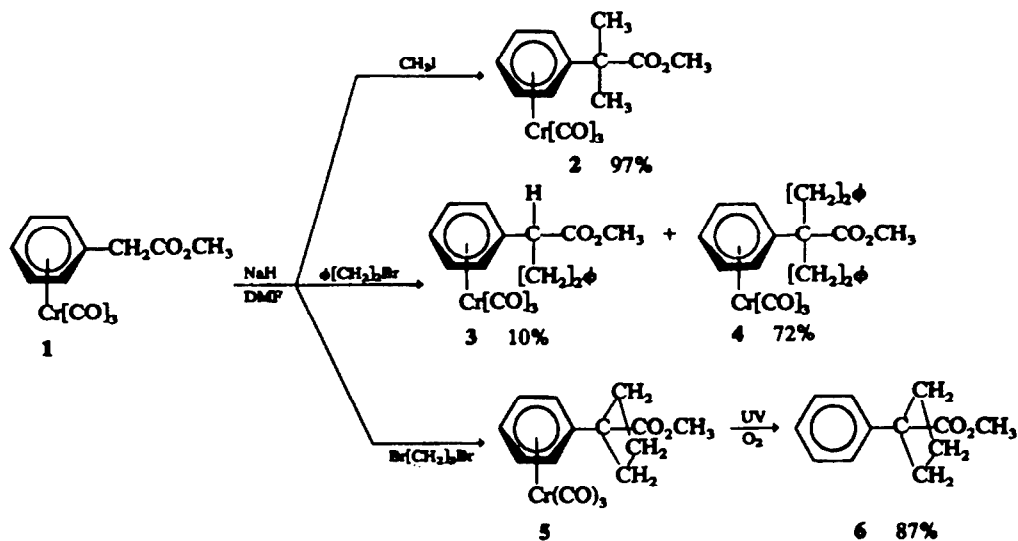


Schéma 1

décomplexation oxydative dans l'éther permet d'atteindre le cyclobutane gem-disubstitué [Rdt: 87%, RMN:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{CH}_3}$ : 1.8–3.2 ppm (m),  $\delta_{\text{OCH}_3}$ : 3.8 ppm (s),  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 7.6 ppm (s)]. Le pouvoir activant du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  peut être modifié en remplaçant un groupe carbonyle par CS,  $\text{PPh}_3$  et  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .<sup>8</sup> Une étude IR des constantes de force des carbonyles<sup>15</sup> est en accord avec un effet électroattracteur croissant du greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$  dans l'ordre:  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3 < \text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3 <$

$\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ . Il en résulte une modification dans la réactivité illustrée par les Schémas 2 et 3.

La substitution d'un carbonyle par la triphénylphosphine suffit pour protéger le substrat organique contre l'attaque nucléophile tandis que l'effet intermédiaire du triphénylphosphite, dans le complexe 8, permet d'obtenir le dérivé monoalkylé 9 avec un bon rendement (85%) contre seulement 10% de complexe dialkylé 10.

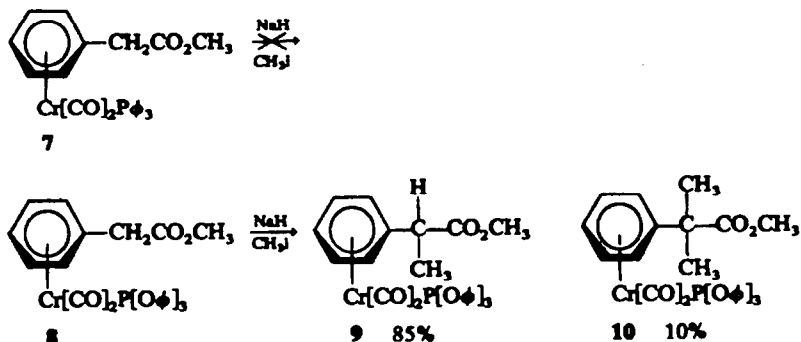


Schéma 2

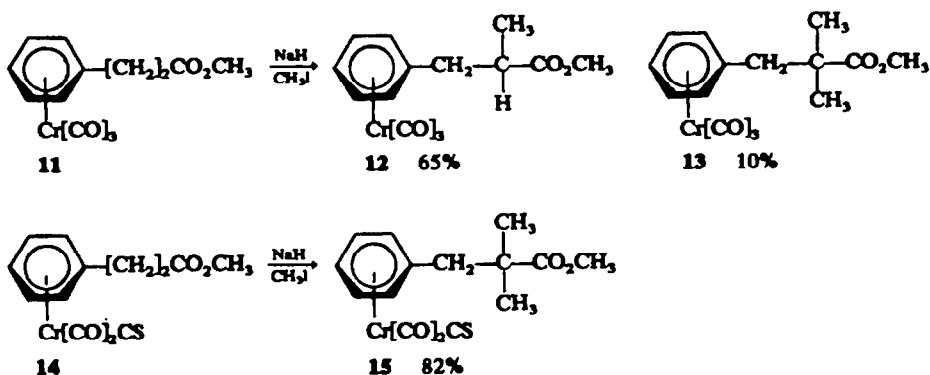


Schéma 3

La décomplexation des dérivés 9 et 10 est quantitative en exposant leurs solutions étherées à la lumière solaire et à l'air mais l'obtention des composés aromatiques nécessite au préalable une purification chromatographique sur couche épaisse de gel de silice pour séparer le ligand phosphoré.

Enfin, des essais d'alkylation ont été tentés (cf. Schéma 3) sur le phényl propionate de méthyle complexé afin d'étudier le site d'attaque en  $\alpha$  ou  $\beta$  du cycle aromatique.

On obtient 65% de complexe monoalkylé et 10% de dérivé dialkylé en  $\beta$  de l'arène lorsque le greffon est  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . L'alkylation de 14, toujours régiospécifique en  $\beta$  du cycle, apparait favorisée par un effet attracteur du greffon résultant de la substitution d'un carbonyle par un thiocarbonyle. Elle conduit uniquement au dérivé diméthylé 16. La stabilisation d'un carbanion intermédiaire faisant intervenir soit le métal soit l'arène,<sup>16</sup> pourrait rendre compte en partie de cette  $\beta$  activation.

#### Alkylation de cétones aromatiques complexées

Lors des alkylations précédentes, le groupe chrome tricarbonyle, tout en activant le substrat organique, facilite la purification des produits. Les vitesses de migration en chromatographie préparatoire sur gel de silice des dérivés mono et dialkylés sont en effet très différentes, alors qu'il est parfois difficile de séparer en chimie organique, un ester monoalkylé de son homologue dialkylé.<sup>14</sup> Le problème se trouve très largement amplifié lors de l'alkylation des cétones. Les dérivés du type  $\text{R}-\text{COCH}_3$ , conduisent généralement par des méthodes directes à des polyalkylations concurrencées de plus par une autocondensation aisée.<sup>17</sup> Cependant quelques voies d'accès indirectes favorisant soit la monoalkylation<sup>18</sup> soit la dialkylation<sup>19</sup> évitent parfois des séparations laborieuses. L'alkylation de cétones aromatiques complexées, décrite dans le Schéma 4, offre une autre possibilité.

L'acétophénone chrome tricarbonyle 16 est dialkylée avec le mélange  $\text{ICH}_3/\text{NaH}$  dans le diméthylformamide (Rdt: 88%) et est trialkylée en présence de  $t\text{-BuOK}$  dans le DMSO (Rdt: 72%). L'isopropylphénylcétone complexée 18 peut être aussi obtenue en partant du dérivé 17 (Rdt: 90%). Toutes les réactions effectuées à 25°C sont rapides ( $t < 15$  min), faciles à contrôler par chromatographie couche mince et sont exemptes de produits secondaires, la gêne stérique du greffon devant défavoriser l'autocondensation de la cétone.

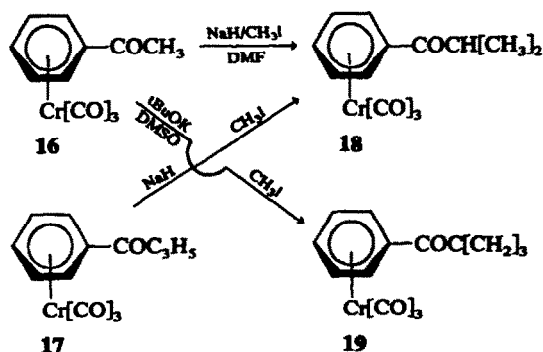


Schéma 4

#### Méthylation et benzoylation d'alkylbenzènes complexés

Dans les exemples antérieurs, la présence de groupes ester ou cétone, électroattracteurs favorise la réaction. La part réelle de l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  dans la réactivité demande à être précisée. L'alkylation du dibenzyle chrome tricarbonyle en présence du mélange  $t\text{-BuOK}/\text{CH}_3\text{I}$  dans le DMSO est régiosélective en  $\alpha$  du cycle complexé (dérivé 24) et répond à cette interrogation.<sup>5a</sup> L'obtention du même complexe 24, par benzoylation du composé 21 avec le mélange  $t\text{-BuOK}/\text{PhCH}_2\text{-Br}$ , confirme, sans ambiguïté, la sélectivité précédente. Les différentes alkylations et les rendements obtenus sont résumés dans le Schéma 5.

Enfin, l'alkylation de l'éthylbenzène complexé 21 atteste de la prépondérance de l'effet électro-attracteur du ligand CS sur le ligand CO. Le dérivé tricarbonylé 21 est monométhylé, tandis que, dans les mêmes conditions opératoires, le complexe thiocarbonylé 25 est diméthylé en tertio-butylbenzène chrome dicarbonyle thiocarbonyle.

L'absence d'alkylation sur le cycle aromatique peut être soulignée. Des études de métallations compétitives (noyau-chaine latérale) ont été effectuées précédemment sur une série d'alkylbenzènes.<sup>20</sup> Il en ressort que la réactivité accrue des positions benzyliques comparée à celle de l'arène lui-même varie selon la séquence  $t\text{-BuOK} > \text{KNH}_2 > n\text{-BuLi}$ . Par ailleurs, l'action du mélange Butyl-lithiumiodure- de méthyle dans le tétrahydrofurane sur le complexe 21 ne donne pas d'attaque sur la chaîne latérale, mais seulement une méthylation des carbones aromatiques.<sup>21</sup> Cette réactivité différente est imputable essentiellement à la nature de la base et se retrouve donc sur les substrats organiques libres.

La fonctionnalisation de ces alkylbenzènes sera étudiée ultérieurement.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Techniques générales

L'enregistrement des spectres infra-rouge a été effectué avec un appareil Beckman IR 12. Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler. Les spectres de RMN sont enregistrés sur un spectrographe Varian EM 360 dans le deutérochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne. La notation  $\delta\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cr})$  signale le déplacement chimique des protons aromatiques complexés lorsqu'il y a une autre possibilité. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à  $\pm 0.3\%$  de la théorie pour le carbone et l'hydrogène. Les purifications ou les séparations, lorsqu'il y a un mélange de complexes, sont d'une façon générale, réalisées par chromatographie préparative sur gel de silice (20 cm  $\times$  40 cm  $\times$  0.3 mm). Les rendements obtenus sont indiqués dans le texte ou sur les schémas. Tous les dérivés tricarbonylés,<sup>3a</sup> ainsi que les complexes résultant de l'échange d'un carbonyle, sont synthétisés selon les modes opératoires généraux déjà décrits et sans modifications essentielles.<sup>6</sup>

##### Alkylation d'esters

Les alkylations des complexes 1, 8, 9 et 14 sont toutes réalisées dans le diméthylformamide avec le mélange  $\text{ICH}_3/\text{NaH}$  et seuls deux exemples types de méthylation seront développés, les autres réactions s'en inspirent largement et ne présentent pas de difficultés supplémentaires. Les rendements des alkylations sont

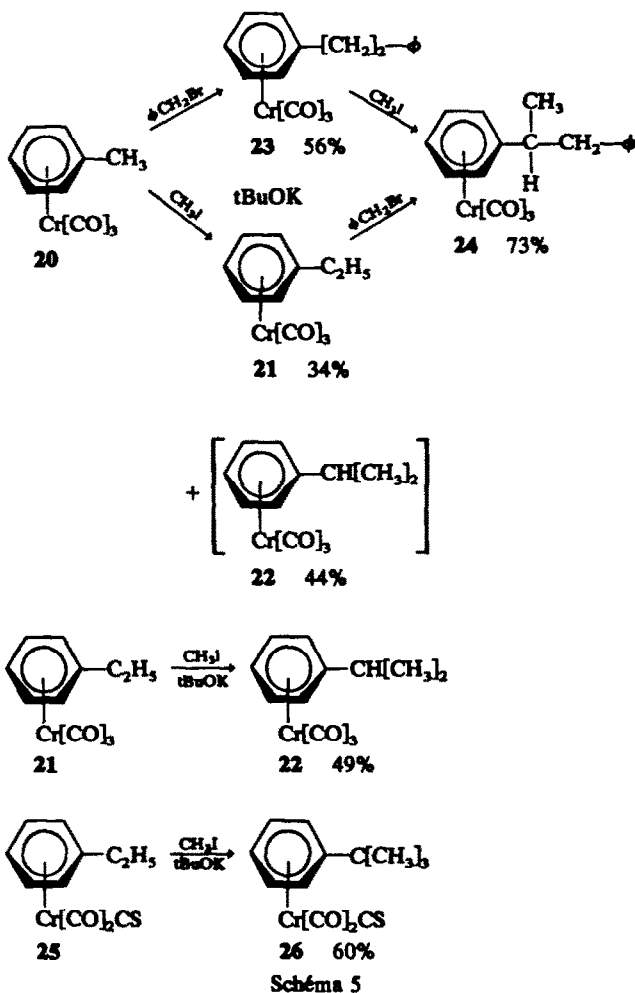
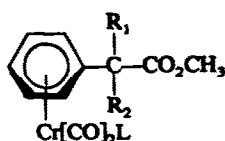


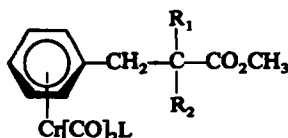
Tableau 1. Alkylation du phénylacétate de méthyle complexé



Composé	L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T <sub>F</sub>	RMN <sup>a</sup>
1	CO	H	H	76°	$\delta$ CH <sub>2</sub> 3.32 ppm (s), $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.70 ppm (s) $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55°	$\delta$ CH <sub>3</sub> 1.52 ppm (s), $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.61 ppm (s) $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3	CO	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> φ	72°	$\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.9 ppm (s), $\delta$ CH <sub>2</sub> et CH 2-3.5 ppm (m), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Cr) <sup>b</sup> 5.4 et 5.7 ppm (m), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.4 ppm (m)
4	CO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> φ	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> φ	149°	$\delta$ CH <sub>2</sub> 2.5 (d), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Cr) 5.2-5.9 ppm (m) $\delta$ OCH <sub>3</sub> 4.0 (s), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.5 ppm (s)
5	CO	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —		100°	$\delta$ CH <sub>2</sub> 2-3 ppm (m), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 5.4 ppm (m), $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.7 ppm (s). Masse: m <sup>+</sup> /e = 326 (calc; 326,15)
8	P(Oφ) <sub>3</sub>	H	H	120°	$\delta$ CH <sub>2</sub> 3 ppm (s), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 4.3-4.8 ppm (m) $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.8 ppm (s), $\delta$ OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.5 ppm (s)
9	P(Oφ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	120°	$\delta$ CH <sub>3</sub> 1.35 ppm (d), J = 7.8 Hz $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.66 ppm (s), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
10	P(Oφ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	114°	$\delta$ CH <sub>3</sub> 1.5 ppm (s), $\delta$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\delta$ OCH <sub>3</sub> 3.65 ppm (s)

<sup>a</sup>solvant CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(Cr) cycle benzénique complexé lorsqu'il y a plusieurs possibilités.

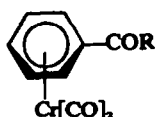
Tableau 2. Alkylation du phénylpropionate de méthyle complexé



Composé	L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T <sub>F</sub>	RMN <sup>a</sup>
11	CO	H	H	huile	$\delta\text{CH}_2$ 2.7 ppm (s), $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.3 ppm (s) $\delta\text{OCH}_3$ 3.7 ppm (s)
12	CO	H	CH <sub>3</sub>	78°	$\delta\text{CH}_3$ 1.3 ppm (d), J = 6 Hz, $\delta\text{OCH}_3$ 3.8 ppm (s), $\delta\text{CH}_2$ et $\delta\text{CH}$ 2.7 ppm (s) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.4 ppm (m)
13	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	huile	$\delta\text{CH}_3$ 1.6 ppm (s), $\delta\text{OCH}_3$ 3.9 ppm (s), $\delta\text{CH}_2$ 2.7 ppm (s), $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.5 ppm (m)
14	CS	H	H	68°	$\delta\text{CH}_2$ 2.8 ppm (t), $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.7 ppm (m), $\delta\text{OCH}_3$ 3.9 ppm (s)
15	CS	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	huile	$\delta\text{CH}_3$ 1.25 ppm (s), $\delta\text{OCH}_3$ 3.8 ppm (s), $\delta\text{CH}_2$ 2.6 ppm (s), $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.6 ppm (m)

<sup>a</sup>solvant CDCl<sub>3</sub>.

Tableau 3



Complexe	R	T <sub>F</sub>	RMN <sup>a</sup>
16	CH <sub>3</sub>	91°	$\delta\text{CH}_3$ 2.46 ppm (s) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.15–6.2 ppm (m)
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96°	$\delta\text{CH}_3$ 1.23 ppm (t), J = 7 Hz, $\delta\text{CH}_2$ 2.8 ppm (q) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.1–6.2 ppm (m)
18		41°	$\delta\text{CH}_3$ 1.26 ppm (d), J = 7.8 Hz, $\delta\text{CH}$ 3.2 ppm (m) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.2–6.2 ppm (m)
19		59°	$\delta\text{CH}_3$ 1.3 ppm (s) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 5.1–5.4 ppm (m) et 6–6.2 ppm (m)

<sup>a</sup>solvant CDCl<sub>3</sub>.

indiqués dans le texte ou sur les schémas. Les caractéristiques RMN et les points de fusion sont résumés dans les Tableaux 1 et 2.

#### Méthylation du phénylacétate de méthyle chrome tricarbonyl 1

On dissout 0.3 g ( $1.4 \cdot 10^{-3}$  M) de phényl-acétate de méthyle chrome tricarbonyl dans 50 ml de DMF. On ajoute 0.5 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) de NaH et la solution est agitée pendant 10 mn à température ambiante. Puis on additionne 0.6 g ( $4.2 \cdot 10^{-3}$  M) de CH<sub>3</sub>I. La solution est ensuite versée dans de l'eau et après extraction à l'éther, séchage sur MgSO<sub>4</sub>, on récupère 0.32 g ( $1.01 \cdot 10^{-3}$  M) d'ester diméthylé, F = 55°C (Rdt: 97%).

#### Méthylation du phénylacétate de méthyle chrome tricarbonyl triphényl phosphite 8

On met en présence 0.57 g d'ester ( $10^{-3}$  M) et 0.48 g de NaH ( $2 \cdot 10^{-2}$  M) dans 100 cm<sup>3</sup> de DMF. La solution est agitée pendant 10 mn. On ajoute alors 0.7 g de CH<sub>3</sub>I ( $5 \cdot 10^{-3}$  M). Après traitement analogue à celui du composé tricarbonylé, on récupère 0.50 g ( $8.5 \cdot 10^{-4}$  M) d'ester mono méthylé (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>P(Oφ)<sub>3</sub> (Rdt: 85%) et 0.06 g ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) d'ester diméthylé (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>P(Oφ)<sub>3</sub>.

Ces deux produits sont séparés par CCE (éluant: éther-éther de pétrole 40–60).

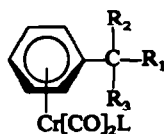
#### Alkylation de cétones

Les cétones aromatiques complexées ont été méthylées par deux systèmes basiques différents: le mélange DMSO/tBuOK ou le mélange NaH/DMF. Nous décrivons un exemple de chaque cas (tableau 3).

**Méthylation de l'acétophénone chrome tricarbonyl par le mélange NaH/ICH<sub>3</sub>.** On ajoute 0.25 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) d'acétophénone chrome tricarbonyl à 0.5 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) de NaH dans 60 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide à température ambiante. Après agitation pendant 10 min, on additionne en excès 1.4 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) de CH<sub>3</sub>I. La solution est à nouveau agitée à température ambiante pendant 10 min puis acidifiée par une solution d'HCl à 10%. Le complexe formé 18 est extrait à l'éther et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: hexane 70-éther 30). On obtient 0.247 g d'isopropylphénylcétone chrome tricarbonyl, rdt: 88%.

**Méthylation de l'acétophénone chrome tricarbonyl par le mélange tBuOK/CH<sub>3</sub>I.** On dissout 0.25 g ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) de complexe 16 dans 100 cm<sup>3</sup> de diméthyl sulfoxyde, préalablement séché sur tamis moléculaire (4 Å en perle Merck). Après addition de 1.5 g ( $1.34 \cdot 10^{-2}$  M) de

Tableau 4



Complexe	L	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	T <sub>F</sub>	RMN <sup>a</sup>
20	CO	H	H	H	82	$\delta\text{CH}_3$ : 2.2 ppm (s) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 5.25 ppm (m)
21	CO	H	H	CH <sub>3</sub>	48	$\delta\text{CH}_3$ : 1.2 ppm (t), $\delta\text{CH}_2$ : 2.5 ppm (q) J = 8 Hz $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 5.5 ppm (m)
22	CO	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60	$\delta\text{CH}_3$ : 1.3 ppm (d), $\delta\text{CH}$ : 2.7 ppm (m) J = 7 Hz
23	CO	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> φ	100	$\delta\text{CH}_2$ : 2.8 ppm (m) $\delta\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cr})$ : 5.15 ppm (m) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.25 ppm (s)
24	CO	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> φ	91-93	$\delta\text{CH}_3$ : 1.2 ppm (d) J = 4 Hz $\delta\text{CH}_2$ et CH = 2.8 ppm (m) $\delta\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cr})$ : 5.3 ppm (m); $\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.4 ppm (s)
25	CS	H	H	CH <sub>3</sub>	56	$\delta\text{CH}_3$ : 1.3 ppm (d) J = 7.2 Hz $\delta\text{CH}_2$ : 2.6 ppm (q) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 5.7 ppm (m)
26	CS	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	99	$\delta\text{CH}_3$ : 1.4 ppm (s) $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 5.7 ppm (m)

<sup>a</sup>solvant CDCl<sub>3</sub>

tBuOK, la solution est agitée 10 min à température ambiante. On ajoute alors 2.8 g ( $10^{-2}$  M) d'iode de méthyle puis l'agitation est poursuivie pendant 20 min. On obtient 0.24 g (Rdt: 83%) de tertibutyl phényloctone **19** après purification sur plaques de gel de silice (éluant: éther 25-éther de pétrole 75).

**Méthylation et benzylation d'alkyl benzène complexés.** Les complexes **20**, **21**, **23** et **25** sont tous alkylés dans le DMSO à l'aide du tertibutyle de potassium. Nous décrivons seulement un exemple de réaction avec le bromure de benzyle. (tableau 4)

**Préparation du dibenzyle chrome tricarbonyle 23.** 0.5 g ( $2.2 \cdot 10^{-3}$  M) de complexe **20** sont dissous dans 100 ml de DMSO. On ajoute 1.5 g ( $1.34 \cdot 10^{-2}$  M) de tBuOK et la solution est agitée 30 min à température ambiante. La solution jaune devient progressivement rouge brun. On additionne alors en excès 2.5 g ( $1.7 \cdot 10^{-3}$  M) de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>Br et on agite à nouveau pendant 30 min. Après hydrolyse acide (HCl 10%), on récupère 0.1 g de produit de départ et 0.4 g ( $1.25 \cdot 10^{-3}$  M) de complexe **23** qui sont au préalable séparés par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant:hexane) (Rdt: 56%).

## REFERENCES

- <sup>1</sup>W. Carruthers, "Some Modern Methods of Organic Synthesis", Cambridge University Press, p. 17 (1971);
- <sup>2</sup>J. Mathieu et J. Weill-Raynal, "Introduction of a Carbon Chain or an Aromatic Ring", Vol. II, Masson & Cie Ed. Paris, p. 38, 78 et 110 (1975).
- <sup>3</sup>T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1872 (1965).
- <sup>4</sup>B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 551 (1959); <sup>5</sup>M. Ashraf et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 103 (1972); <sup>6</sup>A. Z. Kreindlin, V. S. Khandkarova et S. P. Gubin, *J. Organometal. Chem.* **92**, 197 (1975).
- <sup>7</sup>A. Ceccon et G. S. Biserni, *J. Organometal. Chem.* **39**, 313 (1972); <sup>8</sup>A. Ceccon, *ibid.* **72**, 189 (1974).
- <sup>9</sup>Parmi les rares exceptions, citons <sup>9</sup>V. S. Trahanovsky et R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2897 (1972). <sup>10</sup>M. F. Semmelhack et H. T. Hall, *ibid.* **96**, 7091 (1974).
- <sup>11</sup>G. Ceccon et G. Catelani, *J. Organometal. Chem.* **72**, 179 (1974).
- <sup>12</sup>S. Top et G. Jauoen, à paraître.
- <sup>13</sup>G. Jauoen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* **72**, 377 (1974).
- <sup>14</sup>M. F. Semmelhack, "The Place of Organic Transition Metals in Organic Synthesis", New York Academy of Sciences, **295**, 36 (1977).
- <sup>15</sup>G. Jauoen, A. Meyer et G. Simonneaux, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 813 (1975).
- <sup>16</sup>G. Jauoen, "The Place of Organic Transition Metals in Organic Synthesis", New York Academy of Sciences, N.Y., **295**, 6, 59 (1977).
- <sup>17</sup>Signalons un exemple récent de monoalkylation d'esters phénylacétiques par catalyse par transfert de phase. H. des Abbayes et M. A. Boudeville, *J. Org. Chem.* **25**, 4104 (1977).
- <sup>18</sup>Les esters méthyliques sont notamment très sensibles à l'hydrolyse basique et peuvent parfois être avantageusement remplacés par des esters d'alcools tertiaires encombrés. K. Sisido, Y. Kazama, H. Kodama et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5817 (1959).
- <sup>19</sup>W. G. Kenyon, E. M. Kaiser et L. Hauser, *J. Org. Chem.* **30**, 2937 (1965).
- <sup>20</sup>G. Jauoen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron* **33**, 1889 (1975).
- <sup>21</sup>Un intermédiaire, type phénanion, pourrait rendre compte de cette effet, mais cette hypothèse déjà proposée pour d'autres cas, nécessite des confirmations expérimentales. "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Organic Chemistry, D. J. Cram, Academic Press, New York et Londres, p. 64 (1965).
- <sup>22</sup>J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 533 (1950).
- <sup>23</sup>S. M. Mukhergi, V. S. Gaiind et P. N. Rao, *J. Org. Chem.* **19**, 328 (1954).
- <sup>24</sup>M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2598 (1959).
- <sup>25</sup>C. O. Broaddus, *J. Org. Chem.* **35**, 10 (1970).
- <sup>26</sup>R. J. Card, Ph.D. Iowa State University, Chemistry Organic, 75-25, 322 (1975).