

JOM 23710PC

Preliminary Communication

Stéréochimie des échanges hydrogène–deuterium des protons benzyliques des arènetricarbonylchrome. Echange des protons en *syn* du métal

J. Brocard, L. Pelinski,
S. Goetgheluck et L. Maciejewski

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

(Reçu le 29 janvier 1993; révisé le 29 mars 1993)

Abstract

Tetralinetricarbonylchromium exchanges *anti* and *syn* benzylic protons in a solution of potassium tert-butoxide DMSO- d_6 . Under the same conditions the *syn* benzylic tertiary proton of *trans*-1-methyl-tetralinetricarbonylchromium remains unchanged. The *anti* and *syn* benzylic protons of dihydroanthracenetricarbonylchromium and xanthenetricarbonylchromium undergo exchange and *trans*-9-methyl-xanthenetricarbonylchromium undergoes exchange and epimerisation.

La stéréochimie *anti* des attaques sur les arènetricarbonylchrome est commune à diverses réactions. D'abord mise en évidence avec des arènetricarbonylchrome portant un cycle latéral, la sélectivité *anti* des réductions des dérivés carbonylés benzyliques a été observée avec des arènetricarbonylchrome à chaîne latérale ouverte [1]. La déprotonation benzylique et l'échange isotopique [2], étudiés par action du tertiobutylate de potassium sur l'indanetricarbonylchrome **1** dans le DMSO d_6 , respectent la même stéréochimie. Au cours de cette réaction, les protons *anti* s'échangent en 15 min et les *syn* ne sont pas modifiés en 4 h. Ce résultat est confirmé par l'étude RMN de l'échange du mélange *cis*–*trans* du 1-méthyl indane tricarbonylchrome **2**. La déprotonation puis l'addition de dérivés halogénés [3] ou de méthanal [4] suivent la même stéréochimie.

L'étude présentée dans la réf. 2 ne porte que sur l'indanetricarbonylchrome **1**. Sur ce seul exemple la limite de réactivité des hydrogènes benzyliques ne peut

être déterminée avec précision et ces résultats peuvent conduire à identifier cette limite avec celle des positions *syn*–*anti* c'est à dire le plan du noyau aromatique complexé.

Les résultats que nous reportons montrent que la limite de réactivité ne coïncide pas avec ce plan puisque certains hydrogènes situés en *syn* réagissent.

La tétralinetricarbonylchrome **3a** a un comportement différent de **1**. Elle échange la totalité de ses protons, *anti* et *syn*, dans les conditions où seuls les hydrogènes *anti* de **1** sont remplacés (Schéma 1) [5].

La comparaison des spectres RMN du mélange **3c trans**, **3c cis** de la 1-méthyl tétralinetricarbonylchrome **3c** avant et après réaction d'échange montre: (i) la transformation totale du doublet du méthyle *syn* de **3c cis** ($\delta = 1,32$ ppm) en singulet; (ii) la persistance du doublet du méthyle *anti* du **3c trans** ($\delta = 1,26$ ppm); (iii) la disparition du massif non résolu des protons benzyliques ($\delta = 2,4$ à $2,8$ ppm) à l'exception du sextuplet le plus déblindé du proton benzylique tertiaire *syn* de **3d**.

Le proton tertiaire de **3c** présente donc la même relation stéréochimie-réactivité que **2**: H *anti* réactif; H *syn* inerte; par contre les hydrogènes secondaires benzyliques s'apparentent à ceux de **3a**: H *syn* et *anti* réactifs.

La réactivité des hydrogènes benzyliques peut être modifiée par substitution d'un hydrogène du noyau par un groupement électrodonneur ou électroattracteur [6]. L'accroissement sensible de l'acidité par introduction de OCH₃ pourrait donc favoriser le départ de l'hydrogène tertiaire de **3c**. En conséquence, nous avons étudié les complexes **4a–b** (Schéma 2).

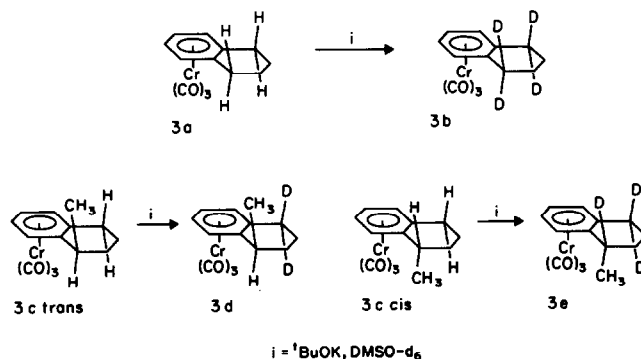


Schéma 1.

Correspondence to: Prof. J. Brocard.

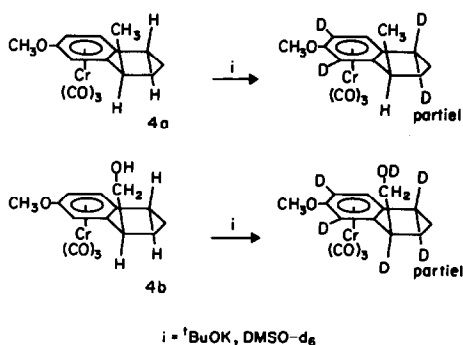


Schéma 2.

La réaction d'échange réalisée sur le complexe **4a** laisse le signal du proton tertiaire inchangé ($\delta = 2,89$ ppm), les deux hydrogènes voisins de OCH₃ sur le noyau aromatique sont échangés et le signal des deux autres hydrogènes benzyliques diminue des deux tiers.

Par contre dans le cas du complexe **4b**, 91% de l'hydrogène tertiaire sont échangés ($\delta = 2,93$ ppm). La présence du groupement hydroxylé à proximité du site est donc nécessaire à l'échange. Les autres hydrogènes s'échangent de la même façon que ceux du complexe **4a**.

La flexibilité du cycle porteur des hydrogènes benzyliques du dihydroanthracènetricarbonylchrome **5** et du xanthènetricarbonylchrome **6** est intermédiaire entre celle de **1** et de **3** (Schéma 3) [5]. En présence de base dans le DMSO *d*₆, le complexe **5** échange la presque totalité de ses protons *anti* (99%) et *syn* (98%). Dans les mêmes conditions, **6** donne une réaction analogue moins complète (*anti* 85% de D; *syn* 85% de D).

La stéréochimie de la déprotonation de **5** et de **6** est donc identique à celle de **3a**.

Pour compléter cette étude comparative, le 9-méthylxanthènetricarbonylchrome *trans* **7** est soumis aux conditions d'échange (Schéma 4) [5]. On constate en RMN: (i) la disparition de 98% du quadruplet du proton benzylique avec transformation du doublet du méthyle ($\delta = 1,48$ ppm) en singulet; (ii) l'apparition d'un sin-

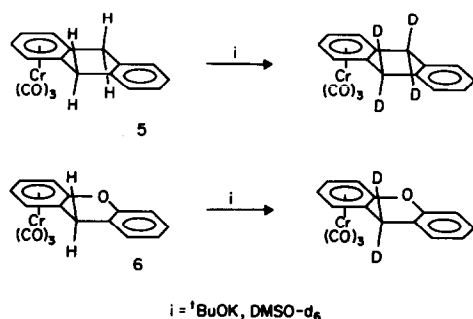


Schéma 3.

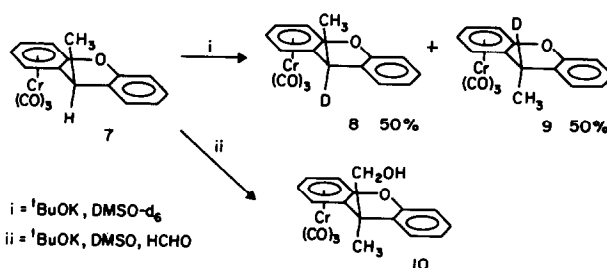


Schéma 4.

gulet à $\delta = 1,72$ ppm, de deux doublets à $\delta = 5,25$ et $5,62$ ppm et de deux triplets à $\delta = 4,85$ et $5,57$ ppm. Ces signaux correspondent à un noyau aromatique *ortho* substitué complexé et les non équivalences observées indiquent probablement qu'une conformation est nettement majoritaire. Cet ensemble de nouveaux signaux caractérisent le 9-méthylxanthènetricarbonylchrome *cis* échangé **9**. Contrairement à **2** et à **4a** le méthyle de **7** n'empêche pas la déprotonation *syn*, qui est possible malgré l'encombrement supplémentaire du noyau aromatique non complexé. Les deux épimères sont obtenus en quantité équivalente. Cette réaction, par l'épimérisation du carbone benzylique, montre que l'attaque *syn* du deutérium est également possible. Afin de préciser si le sens d'introduction *syn* est généralisable à d'autres électrophiles, **7** est mélangé avec ^tBuOK et HCHO dans le DMSO. Le produit unique obtenu après hydrolyse est le 9-hydroxyméthyl 9-méthylxanthènetricarbonylchrome **10** dont le CH₃ est exclusivement en position *syn*. Il y a donc inversion de configuration du carbone benzylique par déprotonation *syn* et attaque électrophile *anti*.

L'attaque des hydrogènes benzyliques *syn* du cycle latéral des arènetricarbonylchrome est possible. Elle dépend de la taille du cycle, de sa flexibilité et de son encombrement stérique. La présence de groupements oxygénés et d'un deuxième cycle aromatique non complexé modifie la réactivité de ces hydrogènes.

La stéréochimie de l'attaque du carbanion issu de la déprotonation a été étudiée. La structure des produits d'échange du 9-méthylxanthène tricarbonylchrome *trans* montre que, en plus de l'attaque habituelle en *anti* de l'électrophile, l'introduction en *syn* du deutérium est possible. La stéréochimie de cette réaction dépend de la nature de l'électrophile.

L'échange isotopique des hydrogènes benzyliques *syn* des arènetricarbonylchrome a été observé ainsi que l'attaque électrophile *syn*, semblable à celle du mécanisme "ricochet" du ferrocène. Ces deux résultats laissent entrevoir la possibilité de fonctionnalisation en position *syn*. Cette extension, ainsi que le positionnement de la limite de réactivité par modélisation moléculaire, sont en cours.

Bibliographie

- 1 A. Solladié-Cavallo, *Adv. Metal-Org. Chem.*, 1 (1989) 99.
- 2 W. Trahanovsky et R. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2897.
- 3 M. Boudeville et H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1975) 2727.
- 4 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2208.
- 5 Après la réaction la quantité d'hydrogène échangée mise en évidence en RMN, est confirmée par spectroscopie de masse.
- 6 (a) J. Brocard et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 295;
(b) J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.