

JOM 23780PC

Preliminary Communication

Réactivité des complexes chloro-trifluorométhylbenzène tricarbonylchrome vis-à-vis d'anions non carbonés: amidure et trifluoroéthylate de sodium

Françoise Rose-Munch, Rami Khourzom,
Jean-Pierre Djukic et Eric Rose

Laboratoire de Chimie Organique, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75252
Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 26 mars 1993; révisé le 24 avril 1993)

Abstract

The reaction of sodium amide with chloroarenetricarbonylchromium complexes gives aniline derivatives via an *ipso* nucleophilic aromatic substitution S_NAr if the arene is substituted by a good withdrawing electron substituent such as a CF_3 group; a poor nucleophile i.e. $CF_3CH_2O^-$, can also substitute the chloro group of chlorotrifluoromethylbenzenetricarbonylchromium complexes.

Il est bien connu dans la littérature que les complexes du fluorobenzènetricarbonylchrome substitué par un groupement accepteur d'électrons réagissent avec des amines et l'amidure de sodium pour donner les complexes aminés correspondants [1]. Cependant les fluorobenzènes de départ sont moins accessibles que les chlorobenzènes, c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude de l'amination de ces derniers. Dans le même ordre d'idée, il nous a paru intéressant de donner de la valeur ajoutée aux chlorobenzènes en substituant le chlore par des alcoolates fluorés. Ces deux parties relatives à l'action d'anions non carbonés, tels NH_2^- et $CF_3CH_2O^-$, sur des chloro-*arenetricarbonylchrome* font l'objet de cette communication.

Les premiers essais d'amination à l'aide d'amidure de sodium, préparé à partir d'ammoniac liquide et de sodium en présence de nitrate de fer comme catalyseur, ont montré que plusieurs paramètres influencent la réaction: température, temps de la réaction, quantité d'amidure de sodium et quantité de solvant. En effet, les réactions effectuées à $-78^\circ C$ n'ont donné que le complexe de départ **1** quelles que soient les quantités

d'amidure de sodium et d'ammoniac utilisées. En revanche, lorsqu'on effectue la réaction à des températures entre $-60^\circ C$ et $-40^\circ C$, on récupère majoritairement un polymère jaune orangé même en présence d'un seul équivalent d'amidure de sodium [2]. Finalement, nous avons trouvé les conditions opératoires permettant d'éviter la formation de polymère qui a lieu à partir de $-70^\circ C$. Le *para*-chloro-trifluorométhylbenzènetricarbonylchrome **1** est mis en présence d'un excès d'amidure de sodium (en suspension dans le toluène) dans un mélange d'ammoniac liquide et d'HMPT à $-78^\circ C$. L'excès d'amidure de sodium est ensuite neutralisé par le méthanol à $-78^\circ C$ et l'ammoniac est évaporé. Le produit de substitution par NH_2^- **2** est obtenu avec un rendement de 38% [3], le reste étant le 4-méthoxy-trifluorométhylbenzènetricarbonylchrome **3** résultant de la réaction entre le produit de départ **1** et le méthylate de sodium (schéma 1) [6].

Cette S_NAr *ipso* d'un chlore par le méthylate est rendue possible, dans ce cas particulier à basse température, par "l'activation" du noyau aromatique vis-à-vis des substitutions nucléophiles due non seulement à la présence de l'entité $Cr(CO)_3$, mais encore à celle de CF_3 , groupement très inductif attracteur. Ces deux effets agissent en synergie pour rendre le chlore particulièrement labile. Il est bien connu dans la littérature que le méthylate de sodium réagit sur le chlorobenzènetricarbonylchrome pour donner l'anisoletricarbonylchrome mais dans des conditions plus poussées: $MeONa$ dans le méthanol à reflux durant 24 h [7a]. Nous avons alors exploité cette labilité du chlore des complexes **1**, **5** et **6** dans le cas d'une substitution nucléophile aromatique avec du trifluoroéthylate de sodium, alcoolate moins réactif que son homologue hydrogéné. En effet, il a été décrit, bien que les alcoolates réagissent facilement avec les halogénobenzotrènes [7], que les phénates, par exemple, moins nucléophiles réagissent difficilement même avec le fluorobenzènetricarbonylchrome [7h]. Nous avons donc testé la réactivité d'un alcoolate fluoré sur les trois isomères du chloro-trifluorométhylbenzènetricarbonylchrome.

$CF_3CH_2O^- Na^+$, **4**, préparé à partir de CF_3CH_2OH et de NaH (80% en suspension dans l'huile de vaseline) dans le THF, est condensé au 2-chloro-trifluorométhylbenzènetricarbonylchrome **5** dans un mélange THF/TMEDA. Le traitement du mélange réactionnel

Correspondence to: Dr. E. Rose.

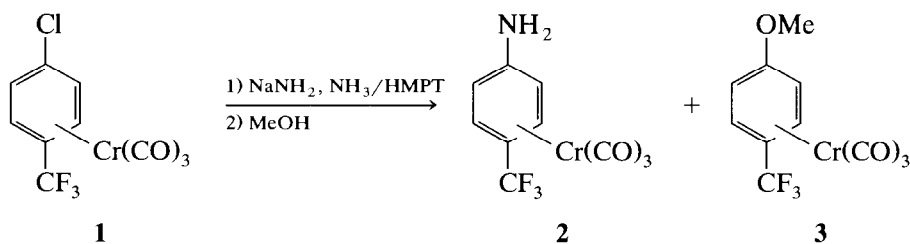


Schéma 1.

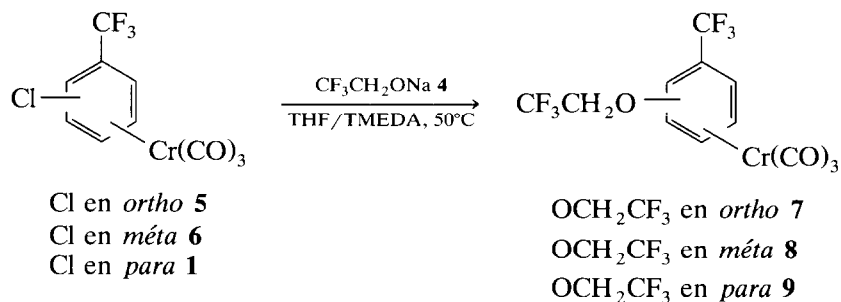


Schéma 2.

fournit le produit de substitution 7, selon une substitution nucléophile aromatique *ipso*, avec un rendement de 97% (Schéma 2) [8]. Dans les mêmes conditions, CF₃CH₂ONa condensé au 3-chloro- et au 4-chloro-trifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome 6 et 1 donnent les complexes 8 et 9 avec des rendements de 70 à 85% (Schéma 2) [8].

En conclusion, ces résultats préliminaires montrent que la substitution du chlore d'un chloro-*ortho*-trifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome par l'amidure de sodium conduit au dérivé de l'aniline quand l'arène est substitué par un groupe trifluorométhyle. Ceci nous a amenés à montrer qu'un anion peu nucléophile tel le trifluorométhyléthylate peut réagir sur des trifluorométhylchlorobenzène-tricarbonylchrome selon une S_NAr *ipso*.

Remerciements

Nous remercions les Drs S. Ratton et B. Langlois pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux et le CNRS et Rhône-Poulenc pour leurs soutiens financiers en particulier pour l'un d'entre nous: R.K.

Bibliographie

- (a) L. Tchissambou, G. Jaouen et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 274C (1972) 806; (b) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 43.
- Tous les essais que nous avons tentés nous ont conduit à penser qu'il y avait une réaction secondaire avec une cinétique plus rapide que celle de la réaction souhaitée: il semble que le 4-amino

trifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome formé réagit aussitôt avec l'amidure de sodium selon un mécanisme inconnu pour l'instant, pour donner le polymère observé. Cependant les spectres de RMN ¹H, ¹³C, ¹⁹F ainsi que les spectres de masse et IR ne permettent pas d'indiquer avec certitude la nature de ce polymère.

- Dans un tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigérant à glace rempli de CO₂ dans l'acétone à -78°C, on introduit 30 ml d'ammoniac liquide. On ajoute 2 ml d'amidure de sodium (en suspension dans le toluène) puis 200 mg, 0.63 mmol, du complexe 1 dans 6 ml d'HMPT. Le mélange est agité pendant 3 h à -78°C, 10 ml de méthanol sont ajoutés et on laisse remonter la température du mélange à -30°C. L'ammoniac est évaporé, on ajoute une solution aqueuse saturée au chlorure d'ammonium et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl et avec une solution aqueuse saturée de dithionite de sodium puis est séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit 2 est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange éther/éther de pétrole 50/50. On récupère deux fractions, la première contient du 4-méthoxy-trifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome 3 [6] et la deuxième contient du 4-amino-trifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome 2 sous forme d'une huile jaune orangé, m = 70 mg, Rdt = 38%. RMN ¹H CDCl₃: 5.82 d, J = 7, 2H: H-2,6; 4.75 d, J = 7, 2H: H-3,5; 3.75, s large, 2H: NH₂; RMN ¹³C CDCl₃: 231.44 (CO); 92.42: C-2,6; 73.76: C-3,5; 123.43 q, J = 270; 130.93 et 88.50 q, J = 37; RMN ¹H Me₂CO-d₆: 6.11 d, J = 7, H-2,6; 5.73, s large, 2H NH₂; 5.13 d, J = 7, 2H, H-3,5; RMN ¹³C Me₂CO-d₆: CO 233.66; 137.65 C-4; 124.78 q, J = 269, CF₃; 95.21 s C-2,6; 87.91 q, J = 37 C-1; 75.03 s C-3,5. Masse (IC, NH₃): M + i = 298, M + 18 = 315; IR (CCl₄): 3495 et 3400 (NH₂); Analyses élémentaires (%) calculé C, 40.40; H, 2.04; N, 4.72; trouvé: C, 40.14; H, 1.97; N, 4.61. Les *méta* et *para*-chlorotrifluorométhylbenzène-tricarbonylchrome sont connus [4], l'isomère *ortho* est préparé de façon habituelle à partir de l'arène libre et de Cr(CO)₆ [5]: RMN ¹H CDCl₃ 2-chlorotrifluorométhyl benzène-tricarbonylchrome 5 5.47 t, J = 6 H-5; 5.86 d, J = 6 H-3; 6.12 t, J = 6 H-4; 6.30 d, J = 6 H-6; 6 5.69 s; 5.54 d, J = 6; 5.41 t, J = 6; 5.31 d, J = 6; F = 54°C; RMN ¹³C: 228.88 (CO); 123.04 q, J = 272; 91.44; 89.23; 87.50; 85.15: Car, 109.11:

- Car; 1 5.89 d, $J = 7$ et 6.30 d, $J = 7$; RMN ^{13}C : 228.74 (CO); 123.00 q, $J = 27$; 114.13 Car; 92 q, $J = 37$; 89.82 et 87.28 Car.
- 4 (a) R. Mutin, C. Lucas, J. Thiville-Cazat, V. Dufaud, F. Da et J.M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1988) 896; (b) J.A. Heppert, M.A. Morgenstern, D.M. Sherubel, M. Devin, F. Takusagawa et R.M. Shaker, *Organometallics*, 7 (1988) 1715.
- 5 F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose et J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 223.
- 6 RMN ^1H 3 CDCl_3 : 5.82 d, $J = 7$; 5.06 d, $J = 7$; 3.74 s, 3H; RMN ^{13}C CDCl_3 : 230.12 (CO); 143.63 Car; 91.12 Car; 74.65 Car; 122.99, q, $J = 270$ CF_3 ; 55.83 (OMe); RMN ^{13}C $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$: 231.25 CO; 145.18 Car; 123.60 q, $J = 272$; 93.00 Car; 90.30 d, $J = 37$; 76.56 Car; 56.03 OMe; F = 90°C.
- 7 (a) H. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551; (b) D.A. Brown et J.R. Raju, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 40; (c) R. Iwata et I. Ogata, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 90 (1969) 1156; (d) G. Jaouen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 59; (e) R.L. Harris, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 105; (f) C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana et A. Papagni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17 (1985) 1181; (g) F. Hossner et M. Voyle, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 365; (h) C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *J. Chem. Res.(S)*, (1979) 128; (i) J. Hamilton et C.A.L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 16 (1986) 61.
- 8 Dans un bicol de 25 ml, on introduit 69 mg 1.7 mmol de NaH (60% en suspension dans la vaseline). On lave à l'éther de pétrole trois fois et le produit est séché sous vide. On ajoute 0.126 ml 1.7 mmol de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ dans 1 ml de THF. On laisse agiter 30 mn à température ambiante et 15 mn au reflux. On canule sous N_2 la solution dans un bicol de 25 ml contenant une solution de 500 mg 1.58 mmol du complexe chloré dans 1 ml de THF et 1 ml de TMEDA. On laisse agiter 15 mn à température ambiante et 30 mn au reflux. On refroidit et on ajoute une solution aqueuse saturée de NH_4Cl et on extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le complexe 7 est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec l'éluant, éther/éther de pétrole: 50/50. On récupère 584 mg d'un complexe jaune en poudre, Rdt = 97%. De la même manière, on obtient les complexes 8 et 9 sous forme de cristaux jaunes: Rdts 70 et 85%. RMN ^1H 7: CDCl_3 5.90 dd, $J = 6$ et 1.2, 1H; H-6; 5.64, td, $J = 6$ et 1.2, 1H; H-4; 4.92 d, $J = 6$, 1H; H-3, en ortho de OCH_2CF_3 ; 4.84 t, $J = 6$, 1H; H-5; 4.29 qq, $J_{\text{HF}} = 7.6$ et 1.8, 2H CH_2 -7; RMN ^{13}C : 229.61 (CO); 138.26; C-2; 122.57 et 122.33, deux q, $J_{\text{CF}} = 275$; C-8,9; 92.15 q, $J_{\text{CF}} = 5$; C-6; 93.80; 82.60; 72.72; C-3,4,5; 86.40 q, $J_{\text{CF}} = 36$; C-1; 66.60 q, $J_{\text{CF}} = 37$; C-7; RMN ^{19}F par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ en ppm: 4.1, s, 3F; CF_3 : -10.9, t, $J_{\text{HF}} = 7.6$, 3F; CF_2 , Masse (IC, NH_3): M = 380, F = 72°C. Analyses élémentaires (%) calculé C: 37.89; H: 1.57; F: 30.00; Cr: 13.60; trouvé C: 38.02; H: 1.81; F: 29.08; Cr: 13.11, RMN ^1H 8 CDCl_3 5.54 t, $J = 6$ H-5; 5.30 t, $J = 2$ H-2; 5.22 dd, $J = 6$ et 2 H-6; 5.17 d, $J = 6$ H-4; 4.24 q, $J_{\text{HF}} = 8$ CH_2 , RMN ^{13}C CDCl_3 : 229.94; CO; 137.59; C-3; 123.45, q, $J_{\text{CF}} = 275$; C-8; 122.50, q, $J_{\text{CF}} = 275$; C-9; 98.50, q, $J_{\text{CF}} = 37$; C-1; 82.80, q, $J_{\text{CF}} = 2.5$; C-6; 90.93; 78.72; C-4,5; 74.50, q, $J_{\text{CF}} = 2.5$; C-2; 66, q, $J_{\text{CF}} = 37$; C-7; Masse (IC, NH_3): M = 380, F = 75°C. RMN ^1H CDCl_3 9: 5.81 d, $J = 6$ H-2,6; 5.08 d, $J = 6$ H-3,5; 4.24 q, $J = 7$ CH_2 ; RMN ^{13}C CDCl_3 229.3 (CO); 90.41; C-2,6; 75.03; C-3,5; 66.00 q, $J_{\text{CF}} = 37$; CH_2 ; RMN ^{19}F 2.36 s 3F; CF_3 : -10.81 t, $J_{\text{HF}} = 7$ CF_3 ; Masse (I.C., NH_3) M = 380; IR (CCl_4): 1995 et 1940 cm^{-1} ; CO: F = 80°C; Analyses Élémentaires calculé C: 37.89; H: 1.57; F: 30.00; Cr: 13.60; Trouvé: C: 38.05; H: 1.71; F: 29.35; Cr: 13.23.