

**Preliminary communication**

**RÉACTION DIASTÉRÉOSÉLECTIVE DE CARBANIONS ISSUS D'ARÈNES  
 CHROME TRICARBONYLE**

J. BROCARD\* et J. LEBIBI

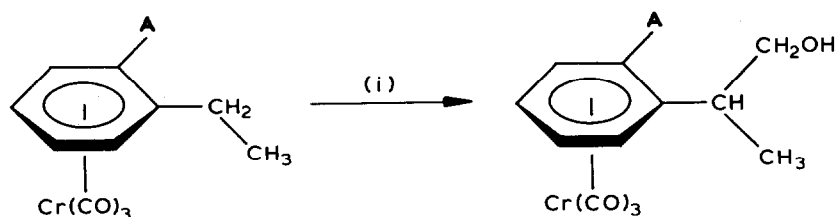
*Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois,  
 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex (France)*

(Reçu le 26 mai 1986)

**Summary**

Benzylic functionalisation of chiral and prochiral *ortho*-alkyloxy or *ortho*-dialkylaminoethylbenzene(tricarbonyl)chromium complexes was found to show high diastereoselectivity.

Les carbanions benzyliques des arènes chrome tricarbonyle présentent un intérêt important en synthèse organique et ont fait l'objet de plusieurs études [1–4]. Des travaux récents portant sur les arènes chrome tricarbonyle *mé*ta et *para* disubstitués [5,6] ont montré la régiospécificité et la stéréospécificité de la réaction de ces carbanions sur les dérivés carbonyles. Dans cette communication nous reportons les premiers résultats de la condensation d'éthyl benzènes chrome tricarbonyle *ortho* substitués sur le formaldéhyde.



- (1, A = OCH<sub>3</sub>;  
 2, A = OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 3, A = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 4, A = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

- (1a, A = OCH<sub>3</sub>;  
 2a, A = OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 3a, A = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
 4a, A = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

((i) = t-BuOK, HCHO)

TABLEAU 1

 RÉACTION DES ÉTHYLBENZÈNES CHROME TRICARBONYLE *ortho* SUBSTITUÉS SUR LE FORMALDÉHYDE <sup>a</sup>

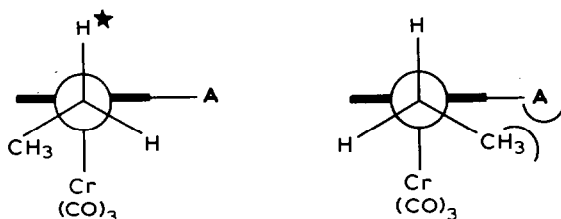
Complexe de départ	Rendement de diastéréoisomère (%)		Proportion du diastéréoisomère majoritaire <sup>b</sup> (%)
	majoritaire	minoritaire	
1	60	6	88
2	45	0 <sup>c</sup>	100
3	82	3	94
4	88	0 <sup>c</sup>	100

<sup>a</sup> Les diastéréoisomères sont séparés par chromatographie sur colonne. <sup>b</sup> La proportion du diastéréoisomère majoritaire est vérifiée par HPLC. <sup>c</sup> Afin de préparer un échantillon du diastéréoisomère manquant et de vérifier son absence du mélange réactionnel, les complexes **2a** et **4a** ont été décomplexés et les ligands libres recomplexés.

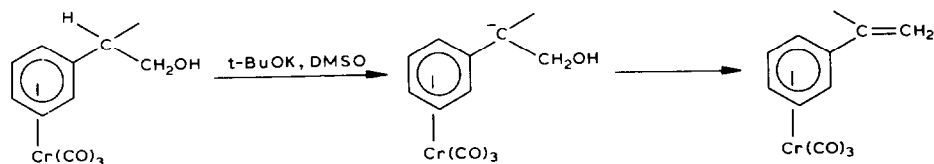
Contrairement aux *méta* et *para* méthoxy éthyl benzènes chrome tricarbonyle [6–8], aucun produit de dicondensation ou de deshydratation, provenant d'une deuxième déprotonation benzylique, n'a été observé <sup>\*</sup>.

La réaction des complexes **1**, **2**, **3**, **4** qui portent un site chiral et un site prochiral fournit un mélange de diastéréoisomères dont la proportion est contrôlée par l'interaction des deux sites. La séparation du mélange réactionnel montre que l'un des diastéréoisomères est prépondérant ou unique (Tableau 1).

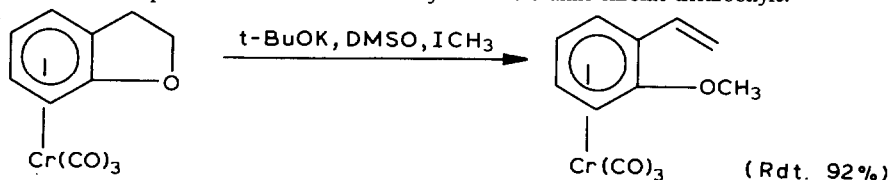
Plusieurs modes d'action du substituant A sur le cours de la réaction peuvent être proposés. Son rôle peut être uniquement stérique et favoriser le départ *anti* [6] d'un des deux protons (<sup>\*</sup>).



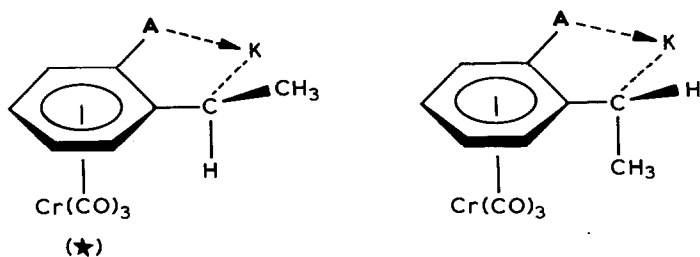
<sup>\*</sup> La deshydratation de l'alcool arène chrome tricarbonyle est vraisemblablement de type E<sub>1</sub>BC, et implique une déprotonation:



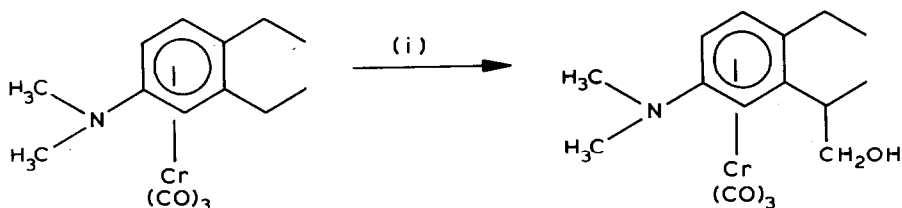
comme l'indique la réaction suivante du dihydrobenzofuranne chrome tricarbonyle.



Le groupement A peut également stabiliser les carbanions formés par chélation du métal [9,10], dans ce cas l'un des deux carbanions présente moins de contraintes stériques (\*).



Cette incertitude peut être levée par l'étude de la condensation de la diéthyl-3,4, N,N-diméthylaniline chrome tricarbonyle **5** et du formaldéhyde.



Dans **5**, seuls les H benzyliques en 3 sont réactifs [8], l'éthyl en 4 encombre le site réactif comme A dans **1**, **2**, **3**, **4** et l'azote est trop distant pour chélater le métal lié au carbanion. On constate que la réaction de **5** donne 58% d'un seul diastéréoisomère (voir note c Tableau 1). La chélation par un atome à doublet non liant en *ortho* n'est pas nécessaire pour obtenir une induction.

En conclusion ce travail met en évidence la diastéréosélectivité ou diastéréospécificité de l'hydroxyméthylation des éthyl benzènes chrome tricarbonyl *ortho* substitués, même lorsque le substituant ne porte pas de doublets non liants.

Un travail en série active comportant la détermination de la configuration absolue du produit de réaction, ainsi qu'une étude plus précise du mode d'induction est en cours.

## Bibliographie

- 1 G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, (1979) 2249.
- 2 (a) M.A. Boudeville et H. Des Abbayes *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2727; (b) M.A. Boudeville et H. Des Abbayes, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 4104.
- 3 G. Jaouen, A. Meyer, et G. Simmoneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 813.
- 4 M. Semmelhack, W. Seufert et L. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6548.
- 5 J. Brocard, J. Lebibi et D. Couturier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1264.
- 6 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984) 2207.
- 7 J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.
- 8 J. Brocard et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 9 R. Herrmann, G. Hubener et I. Ugi, *Tetrahedron*, 41 (1985) 941.
- 10 J. Blagg et S. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 653.