

ADDITION DE CARBANIONS α BENCHROTRENIQUES SUR DIVERS ALDEHYDES NON ENOLISABLES; EVOLUTION DES PRODUITS PRIMAIRES D'ADDITION PAR OXYDATION D'OPPENAUER–WOODWARD, INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION

M.-C. SENECHAL-TOCQUER, D. SENECHAL, J.-Y. LE BIHAN, D. GENTRIC et B. CARO

Laboratoire de Chimie des Complexes des Métaux de Transition et Synthèse Organique, U.A. 415, Université de Rennes, Iut-Lannion, Route de Perros-Guirec-22300 Lannion (France)

(Reçu le 23 septembre 1986)

Summary

Aromatic hydrocarbons complexed with a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ unit react with benzaldehydes and furfural in THF and in the presence of *t*-BuOK at the benzylic position to give condensation products in good yields. Formation of ketones by “in situ Oppenauer–Woodward” oxidation is observed. Influence of ring substituents on this formation is discussed.

Résumé

Divers carbures benzéniques complexés par un groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$, réagissent, dans le THF et en présence de *t*-BuOK, au niveau de la position benzylique, avec des aldéhydes non énolesables. On observe la formation de cétone, via une “in situ oxydation d'Oppenauer”.

L'addition de carbanions aux aldéhydes constitue l'une des méthodes synthétiques les plus usuelles pour former des liaisons carbone-carbone [1]. Selon la nature du carbanion, de l'aldéhyde, des conditions réactionnelles, l'alcoolate formé intermédiairement peut évoluer de différentes manières, dont les plus classiques sont la déshydratation, les réactions de Darzens et de Wittig [2].

Dans ce contexte, il a été reporté que divers carbanions α benchrotréniques simples, formés dans le DMSO par *t*-BuOK, réagissent avec le formol et le benzaldéhyde [3] pour donner à côté des alcools attendus, des éthyléniques comme seuls produits d'évolution. Il est parfaitement établi, en effet, que l'association de ce solvant et de cette base, permet l'arrachement aisé des hydrogènes benzyliques de carbures benzéniques complexés par un groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$, dont l'acidité cinétique se trouve exaltée par la présence du groupement métallique [4]. Des exemples

d'alkylation [5] et de fonctionalisation [3,6], découlant de cette propriété, ont été reportés.

Nous avons constaté que la substitution du DMSO par le THF n'altère en rien la réactivité de ces substrats vis-à-vis du benzaldéhyde, et permet d'observer, dans certains cas, une évolution inédite des produits primaires d'addition par une oxydation d'Oppenauer-Woodward [7]. Nous discuterons ici des facteurs stériques et électroniques pouvant favoriser cette transformation inhabituelle qui conduit à une benzoylation directe de carbures benzéniques en position benzylique.

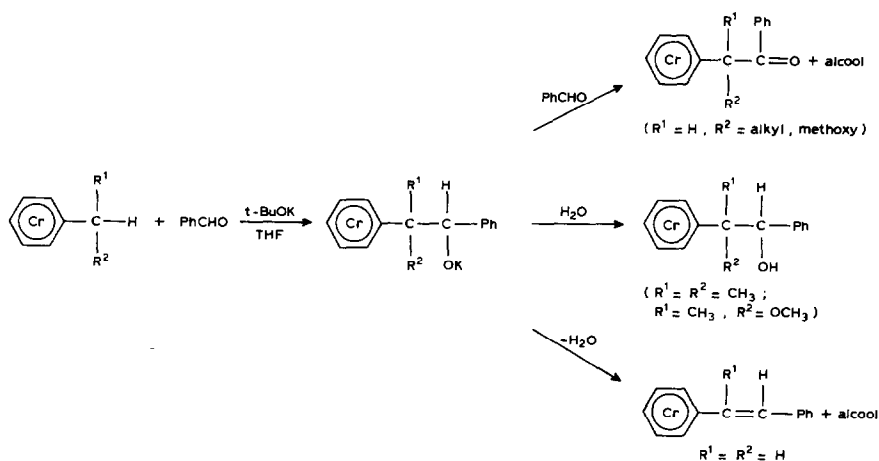
L'ajout à température ambiante de *t*-BuOK (2 équivalents) à une solution de benzaldéhyde (2.5 équivalents) et de toluène chrometricarbonyle (1 équivalent) dans le THF conduit après hydrolyse à un mélange contenant l'alcool d'addition et l'éthylénique correspondant (Schéma 1, $R^1 = R^2 = H$). Ce comportement est globalement identique à celui observé par Brocard et Lebibi dans le DMSO [3].

Par contre, dès la substitution d'un des hydrogènes de la position benzylique par un groupement alkyle ou méthoxy [8], ou du cycle benzénique complexé par des groupements globalement donneurs d'électrons, on observe la formation d'une quantité de cétone non négligeable (Schéma 1, $R^1 = H$, $R^2 = \text{alkyle ou OMe}$), variant avec la nature de la substitution. Nous avons reporté aux Tableaux 1, 2 et 3, les rendements en produits de condensation ainsi que le pourcentage respectif de cétone dans le mélange (entre parenthèses).

Cette formation de cétone s'effectue, selon nous, par un transfert d'hydrure mettant en oeuvre l'alcoolate de potassium intermédiaire sur le benzaldéhyde présent en excès (Schéma 1).

D'ailleurs, nous avons vérifié que l'alcool 4 remis dans les conditions réactionnelles (*t*-BuOK, benzaldéhyde, solvant THF) donne la cétone 3 avec un rendement de 60%.

L'évolution reportée ici n'était pas totalement inattendue lorsque l'on sait que les alcoolates de métaux alcalins donnent lieu en présence d'un accepteur d'hydrure à une oxydation d'Oppenauer [9]. Bien plus en employant la benzophénone Wood-



SCHEMA 1

ward et coll. [10] ont oxydé la quinine en quinone par *t*-BuOK à ébullition du benzène. Plus récemment, Warnoff a amélioré cette transformation en utilisant la fluorénone et a constaté l'absence de réaction dans le DMSO [11].

Les aldéhydes étant les meilleurs accepteurs d'hydrure possibles pour la réaction classique d'Oppenauer [12] et le THF bien que moins performant que le benzène n'inhibant pas le passage de la quinine en quinone, il n'est donc pas étonnant d'observer ici la formation de cétone [13].

L'examen des Tableaux 1, 2 et 3, permet de constater que l'importance de cette évolution dépend: (1) du degré de substitution de la position benzylique du complexe de départ, (2) de la présence de substituants au niveau du cycle benzénique complexe, et (3) du caractère électrophile de l'accepteur d'hydrure.

Nous développerons tour à tour ces divers points.

(1) Influence du degré de substitution de la position benzylique (Tableau 1)

Trois comportements différents apparaissent au Tableau 1. Le toluène chrometricarbonylé ne donne pas de cétone, à côté de l'alcool attendu **1** (23%), on isole une forte proportion de stilbène chrometricarbonylé *trans* **2** (58%). La substitution d'un des hydrogènes benzyliques par un groupement alkyle ou méthoxy modifie le cours de la réactivité. On observe pour tous ces cas, la présence d'une forte proportion de cétone (Tableau 1: entrées II, III, IV, V; Tableau 2: entrées VIII, IX, X; Tableau 3: entrées XI, XII, XIII, XIV) sans formation d'éthylénique. Finalement, une double substitution de la position benzylique rend l'oxydation impossible, l'alcool d'addition est le seul produit de la réaction (Tableau 1: entrées VI et VII).

La déshydratation et la formation de cétone étant deux réactions concurrentes, on peut admettre que la monosubstitution, en augmentant fortement les contraintes stériques dans l'état de transition conduisant aux éthyléniques, permet l'observation de l'évolution de l'alcoolate de potassium selon le transfert d'hydrure (Schéma 1). Comme il est admis que le transfert d'hydrure s'effectue via un état de transition cyclique à six centres relativement rigide [9a] (Schéma 2), il est probable que la

TABLEAU 1

INFLUENCE DU DEGRÉ DE SUBSTITUTION DE LA POSITION BENZYLIQUE (Bct = benchrotrène)

	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ \text{Bct}-\text{C}-\text{H} \\ \\ R^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ \text{Bct}-\text{C}-\text{COPh} \\ \\ R^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Bct}-\text{C}-\text{C}-\text{Ph} \\ \quad \\ R^2 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ \text{Bct}-\text{C}=\text{CHPh} \end{array}$		
I	$R^1 = R^2 = \text{H}$	0%	1	23%	2	55%
II	$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3$	3	40% (60%)	4	27%	0%
III	$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$	5	42% (52%)	6	38%	0%
IV	Indane-Cr(CO) ₃	7	24% (33%)	8	49%	0%
V	$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OMe}$	9	30% (50%)	10	30%	0%
VI	$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{CH}_3$	0%	11	66%		
VII	$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{OMe}$	0%	12	67%		

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU CYCLE COMPLEXÉ
ACCEPTEUR D'HYDRURE PhCHO

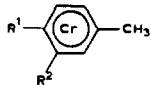
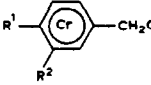
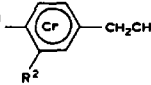
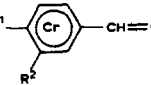
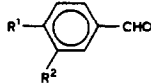
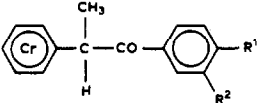
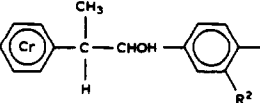
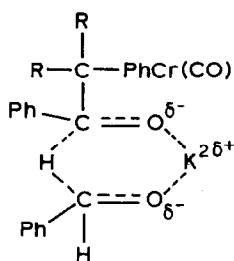
							
VIII	R ¹ = H, R ² = H	0%	1	23%	2	55%	
IX	R ¹ = OMe, R ² = H	13	34% (100%)	0%		0%	
X	R ¹ = t-Bu, R ² = H	14	38% (45%)		15	47%	
X	R ¹ = H, R ² = OMe	16	22% (24%)	17	44%	18	27%

TABLEAU 3

INFLUENCE DU CARACTÈRE ÉLECTROPHILE DE L'ACCEPTEUR D'HYDRURE
SUBSTRAT DE RÉFÉRENCE PhEtCr(CO)₃

					
XI	R ¹ = R ² = H	3	40% (60%)	4	27%
XII	R ¹ = H, R ² = OMe	19	40% (100%)		0%
XIII	R ¹ = CH ₃ , R ² = H	20	22% (37%)	21	37%
XIV ^a	furfural	22	34% (46%)	23	40%

^a On observe également la formation d'un faible pourcentage d'éthylénique **24** (8.1%) (caractérisé par spectrométrie de masse).



SCHEMA 2

disubstitution, par le surplus des contraintes qu'elle implique, interdit pour les substrats correspondants toute évolution par cette voie.

(2) Influence de substituants au niveau du cycle benzénique complexé

Pour appréhender cette influence, nous avons opposé au benzaldéhyde dans des conditions identiques, divers toluènes chrometricarbonylé substitués. Il convient avant tout de noter le caractère désactivant déjà signalé [3b] d'un groupement

méthoxy en *para* vis-à-vis de l'étape d'addition (Tableau 2, entrée VIII). Cet effet imputable au caractère donneur d'électrons de ce substituant [14] joue également un rôle décisif dans l'évolution de l'alcoolate de potassium intermédiaire. Dans ce cas, en effet, la cétone est le seul produit isolé, alors que sa formation n'est pas observée à partir du toluène chrometricarbylène (Tableau 1, entrée 1) [15]. Un groupement méthoxy en *para* doit, d'une part, exalter le transfert d'hydrure en augmentant la densité électronique au niveau du carbone porteur de l'hydrogène transférable et, d'autre part, rendre plus difficile l'arrachement d'un des hydrogènes par la base, empêchant ainsi la formation de stilbène chrometricarbylène.

Ce raisonnement ne peut que partiellement s'appliquer au cas du *para*-*t*-butyl-toluène chrometricarbylène (Tableau 2, entrée IX). Le caractère donneur d'électrons du groupement *t*-Bu se traduit bien au niveau de l'alcoolate de potassium par la formation de 45% de cétone **14**, mais n'affecte pas, par contre, l'étape d'élimination. En accord avec cette dernière constatation et contrairement au cas précédent (cas du *para* méthoxy), on peut remarquer que le rendement global en produits de condensation n'est pas diminué par la présence de ce groupement. Finalement, notons que la distribution des produits obtenus à partir du *mé*ta-méthoxytoluène chrometricarbylène ne peut s'expliquer sur la base de l'effet attracteur d'électron du groupement méthoxy (Tableau 3, entrée X). Si l'on prend comme référence le toluène chrometricarbylène, le bilan réactionnel devrait faire apparaître dans ce cas l'absence de cétone, et une plus forte proportion d'éthylénique il faut donc admettre, que le groupement méthoxy induit des contraintes stériques supplémentaires, défavorisant l'élimination et permettant ainsi l'observation d'une petite quantité de cétone [16].

(3) Influence du caractère électrophile de l'accepteur d'hydrure

Pour clore cette étude, nous comparerons la réactivité de quelques benzaldéhydes substitués vis-à-vis du carbanion issu de l'éthylbenzène chrometricarbylène. Comme il est parfaitement établi que l'oxydation des alcoolates de métaux alcalins par des acétophénonés substitués vérifie la relation de Hammett [9] on doit obtenir ici une variation de la proportion de cétone en fonction du caractère plus ou moins donneur ou accepteur des substituants considérés. On ne peut cependant négliger à priori la présence de ces mêmes substituants au niveau de l'alcoolate de potassium, dont l'effet antagoniste du précédent pourrait contrarier les prévisions réactionnelles. A la vue des résultats apparaissant au Tableau 3, on peut considérer la première analyse comme vérifiée. La proportion de cétone augmente parallèlement avec le caractère accepteur des trois substituants considérés, (CH_3 -*para* < H < OMe-*mé*ta). Ainsi, le *mé*ta-méthoxy-benzaldéhyde s'avère être un excellent accepteur d'hydrure, l'alcoolate étant entièrement transformé en cétone. Finalement, nous avons testé la capacité du furfural dont le bon caractère oxydant a été reconnu [17]. Le résultat reporté au Tableau 3 montre la moins grande capacité de cet aldéhyde par rapport à celle du benzaldéhyde à assumer le transfert d'hydrure.

Conclusion

Nous avons montré que l'addition de divers carbanions benchrotréniques à une variété de benzaldéhydes donne lieu à une évolution inédite des alcoolates de potassium intermédiaires conduisant à des cétones. Cette évolution dépend: (1) du degré de substitution de la position benzylique, (2) de la présence de substituant au

(suite sur la page 362)

TABLEAU 4
 CARACTERISTIQUES DES PRODUITS CITES DANS LE TABLEAU 2

IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (ref. TMS)		Autres δ (ppm)	Spectre de masse m/e, (intensité relative)	Point de fusion (°C)		
	ν(>C=O)	ν(C≡O)				δ(C ₆ H ₅ Cr) (ppm)	δ(C ₆ H ₅) (ppm)
3	1690	1965	5.35 (m) (5H)	7.9 (m) (2H) 7.5 (m) (3H)	4.5 (q) CH 1.5-1.6 (d) CH ₃	346 (M ⁺ , 2); 262 (M ⁺ - 3CO, 81) 105 (PhCO ⁺ , 100), 77 (33); 52 (Cr ⁺ , 81); 28 (CO ⁺ , 17)	60
	1885	1885					
5	1675	1975	5.4 (m) (5H)	8 (m) (2H) 7.45 (m) (3H)	4.25 (dd) CH 2.15 (m) CH ₂ 1 (t) CH ₃	360 (M ⁺ , 15); 276 (M ⁺ - 3CO, 88); 105 (PhCO ⁺ , 100); 91 (27); 77 (24); 52 (Cr ⁺ , 63); 28 (CO ⁺ , 21).	76
		1900					
		1865					
6	3600	1950	5.4 (m) (3H)	7.25 (m) (5H)	4.6 (d) OH-C-H 2.65-2.25 (m) C ₂ H ₅ -C-H 2.05 (d) OH 1.95-1.45 (m) CH ₂ 1.1 (t) CH ₃	362 (M ⁺ , 6); 278 (M ⁺ - 3CO, 100); 105 (PhCO ⁺ , 24); 91 (87); 79 (30); 52 (Cr ⁺ , 51); 28 (CO ⁺ , 65)	99
		1860	4.95 (m) (2H)				
7	1685	1955	5.85-4.95 (m)	8.2 (m) (2H)	3.5-2.15 (m)	358 (M ⁺ , 7); 274 (M ⁺ - 3CO, 97); 168 (39); 105 (PhCO ⁺ , 80); 52 (Cr ⁺ , 100); 28 (CO ⁺ , 44)	152
		1875	(4H de C ₆ H ₅ Cr et 1 H de H-C-CO-)	7.65 (m) (3H)	(4H de l'indane)		

8	3290	1950	5.45-4.95 (m) (4H)	7.75-7.05 (m) (5H)	4.65 (d) OH-C-H	360 (M^+ , 1); 276 (M^+ - 3CO; 17); 71 (87); 57 (95); 52 (Cr^+ , 10); 43 (100); 38 (CO^+ , 15)	90
		1890 1865			3.05 (m) HC-CHOH-Ph 2.7-1.35 (m) 4H+OH		
9		1975 1900	5.35 (m) (5H)	8.05 (m) (2H) 7.4 (m) (3H)	5.05 (s) CH 3.6 (s) OCH ₃	362 (M^+ , O); 278 (M^+ - 3CO, 67); 105 ($PhCO^+$, 93); 52 (Cr^+ , 98); 28 (CO^+ , 83).	124
		1675					
10	3380	1970 1890	5.85-4.5 (m) (5H de C ₆ H ₅ Cr et 1H de H-C-OH)	7.35 (m) (5H)	4.45 (d) OMe-C-H 3.7 et 3.65 OCH ₃	364 (M^+ , 8); 316 $Cr(CO)_3CH=CHPh^+$, 8); 280 (46); 260 (316 - 2CO, 9); 232 (57); 180 (100); 165 (42); 121 (25); 105 ($PhCO^+$, 35); 77 (42); 52 (Cr^+ , 67); 28 (CO^+ , 79)	93
					3.2 et 2.65 OH		
11	3580 (l) 3380(a)	1960 1875	5.25 (m) (5H)	7.25 (m) (5H)	4.45 (s) CH 2.95 (OH) 1.2 et 1.1 (s) 2CH ₃	362 (M^+ , O); 278 (M^+ - 3CO, 80); 120 (100); 105 ($PhCO^+$, 80); 91 (85); 52 (Cr^+ , 60); 28 (CO^+ , 50)	huile
12	3400	1980 1890	5.95-4.20 (m) (5H de C ₆ H ₅ Cr + 1H de CH)	7.5-6.65 (m) (5H)	3.5 (d) OCH ₃ 3.05 (s) OH 1.5 (s) CH ₃	378 (M^+ , 4); 294 (M^+ - 3CO, 55); 194 (90) ⁺ ; 179 (100); 105 ($PhCO^+$, 49); 77 (44); 52 (Cr^+ , 86); 28 (CO^+ , 55)	86

TABLEAU 5
CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS CITÉS DANS LE TABLEAU 2

IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (ref. TMS)		Autres δ (ppm)	Spectre masse m/e (intensité relative)	Point de fusion (°C)
	ν(C=O)	δ(C ₆ H ₅ Cr) (ppm)			
13	1680	5.55 (d) (2H) 5.2 (d) (2H)	8.1 (m) (2H) 7.5 (m) (3H)	362 (M ⁺ , 0.6); 278 (M ⁺ - 3CO, 29); 226 (M ⁺ - Cr(CO) ₃ , 27); 121 (Ph ⁺ C- OCH ₃ , 100); 105 (PhCO ⁺ , 83); 77 (49); 52 (Cr ⁺ , 14); 28 (CO ⁺ , 37)	145
	1700	5.7 (d) (2H) 5.2 (d) (2H)	8.1 (m) (2H) 7.6 (m) (3H)	388 (M ⁺ , 0); 304 (M ⁺ - 3CO, 21); 105 (PhCO ⁺ , 100); 77 (19); 52 (Cr ⁺ , 7); 28 (CO ⁺ , 15)	165
		5.6 (m) (4H)	7.45 (m) (4H) + 1CH éthylénique	6.9-6.75 (d) 1CH éthylénique 1.2 (s) t-Bu	372 (M ⁺ , 14); 316 (15); 288 (M ⁺ - 3CO, 100); 236 (M ⁺ - Cr(CO) ₃ , 48); 221 (90); 91 (23); 52 (Cr ⁺ , 42); 28 (CO ⁺ , 23)
16	1690	5.95-4.45 (m)	8.1 (m) (2H) 7.5 (m) (3H)	362 (M ⁺ , 0); 278 (M ⁺ - 3CO, 20); 226 (M ⁺ - Cr(CO) ₃ , 13); 105 (Ph- CO ⁺ , 100); 77(31); 52 (Cr ⁺ , 14); 28 (CO ⁺ , 9)	79
	1680	(4H)			

TABLEAU 6
CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS CITÉS DANS LE TABLEAU 3

IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (ref. TMS)		Autres δ (ppm)	Spectre de masse m/e (intensité relative)	point de fusion (°C)
	ν(C=O)	δ(C ₆ H ₅ Cr) (ppm)			
19	1675	5.35 (m) (5H)	7.95-6.90 (m) (4H)	376 (M ⁺ , 0); 298 (M ⁺ - 3CO, 11); 135 (O ⁺ =CPhOCH ₃ , 100); 52 (Cr ⁺ , 15); 28 (CO ⁺ , 11)	87
	1965 1885		4.45 (q) CH 3.85 (s) OCH ₃ 1.65 et 1.5 (d) CH ₃		

20	1675	1930 1850	5.3 (m) (5H)	7.85 (m) (2H) 7.3 (m) (3H)	4.5 (q) CH 2.45 (s) PhCH ₃ 1.65 et 1.5 (d) CH ₃	360 (M ⁺ , 2); 276 (M ⁺ - 3CO, 42); 119 (MePhCO ⁺ , 100); 91 (24); 52 (Cr ⁺ , 30); 28 (CO ⁺ , 26)	83
21	3580(l) 3400(a)	1965 1880	5.45-4.8 (m) (5H)	7.4-6.65 (m) (4H)	4.45 (m) HC-OH (2 diastéréoisomères) 3.35 (m) HC-CH ₃ 2.25 (s) CH ₃ + OH 1.4-0.8 (m) CH ₃ (2 diastéréoisomères)	362 (M ⁺ , 11); 278 (M ⁺ - 3CO, 55); 121 (MePhCHOH ⁺ , 100); 91 (35); 52 (Cr ⁺ , 32); 28 (CO ⁺ , 45)	huile
22	1660	1975 1880	5.35 (m) (5H)	7.7 (s) (1H) 7.4 (d) (1H) 6.65 (m) (1H)	4.3 (q) CH 2.6 et 2.5 (d) CH ₃	336 (M ⁺ , 5); 252 (M ⁺ - 3CO, 100); 200 (M ⁺ - Cr(CO) ₃ , 5); 156(65); 95 (furf-CO ⁺ , 25); 52 (Cr ⁺ , 65) 28 (CO ⁺ , 25)	79
23	3600(l) 3430(a)	1960 1870	5.3 (m) (5H)	7.4 (s) (1H) 6.35 (m) (1H) 6.2 (m) (1H)	4.7 (m) OH-C-H 2.9 (m) CH ₃ -C-H 2.4 (m) OH 1.2 (m) CH ₃ mél. de diastéréoisomères	338 (M ⁺ , 9); 254 (M ⁺ - 3CO, 81); 236 (M ⁺ - 3CO - H ₂ O) 66; 97 (62); 52 (Cr ⁺ , 100); 28 (CO ⁺ , 90)	76
17	3580	1960 1850	5.75-5.20 (m) (1H) 5 (m) (3H)	7.3 (s) (5H)	4.85 (t) CH 3.65 (s) OCH ₃ 2.8 (d) CH ₂ 2.1 (s) OH	364 (M ⁺ , 2); 280 (M ⁺ - 3CO, 13); 122 (100); 52 (Cr ⁺ , 14); 28 (CO ⁺ , 13)	118
18	1955 1870	1955 1870	5.85-4.9 (m) (4H)	7.35 (m) (5H + 1H) éthylénique	6.9 (d) =CH 3.7 (s) OCH ₃	346 (M ⁺ , 10); 262 (M ⁺ - 3CO, 100); 247 (45); 210 (M ⁺ - Cr(CO) ₃ , 24) 105 (PhCO ⁺ , 17); 52 (Cr ⁺ , 76); 28 (CO ⁺ , 24)	106

niveau du cycle benzénique complexé, et (3) de la substitution du benzaldéhyde. La mise en évidence d'une telle réaction qui s'effectue ici "in situ" permet d'envisager l'oxydation douce et non destructrice de certains alcools benchrotréniques.

Partie expérimentale

Tous les produits décrits ici ont été caractérisés par leurs spectres RMN ^1H réalisés avec un spectrographe Varian EM 360, 60 MHz, en solution dans CDCl_3 , par leurs spectres IR réalisés avec un spectrophotomètre IR Perkin-Elmer 1320 ou Perkin-Elmer 1340 et leurs spectres de masse (centre de Mesures Physiques de Rennes). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil de Tottoli (Buchi 150).

Le THF utilisé ici comme solvant a été distillé sur sodium en présence de benzophénone. Le t-butylate de potassium est commercial. Les dérivés du benzène chrometricarbonyle sont obtenus par condensation directe du composé benzénique avec du chromehexacarbonyle dans un mélange de THF et d'éther dibutyle.

Mode opératoire général. Dans un réacteur, sous azote et à température ambiante, on introduit 0.005 mole de complexe que l'on dissout dans 15 cm^3 de THF. On ajoute 0.0085 mole d'aldéhyde, puis 0.01 mole de t-BuOK. Le mélange est agité pendant 15 à 20 min. On ajoute alors de nouveau 0.004 mole d'aldéhyde et l'on maintient l'agitation une heure. La solution obtenue est alors hydrolysée, extraite à l'éther puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation de l'éther, on sépare le mélange obtenu par chromatographie sur plaques de gel de silice.

Les caractéristiques des produits synthétisés sont regroupées dans les Tableaux 4, 5 et 6.

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur G. Jaouen de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour d'utiles discussions, Messieurs J.-P. Le Masson de l'IUT de Lannion, J.-Y. Le Gall et Mademoiselle E. Gentric de l'Université de Brest, pour les spectres RMN et IR.

Bibliographie et renvois

- 1 (a) J.C. Stowell, Carbanions in Organic Synthesis, Wiley-Interscience, New-York, 1979; (b) A. Krief, Tetrahedron, 36 (1980) 2531.
- 2 (a) D. Barton et W.D. Ollis, Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 1, p. 1133, Pergamon Press, Oxford, 1979; (b) idem, ibid., p. 971; (c) A. Maercker, The Wittig Reaction, Organic Reactions, Vol. 14, p. 270, Wiley, New-York, 1965.
- 3 (a) J. Brocard, J. Lebib et D. Couturier, Bull. Soc. Chim. Fr., (1982) 2237; (b) G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2207; (c) J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 475.
- 4 (a) A. Cecon et A. Gambaro, J. Organomet. Chem., 275 (1984) 209; (b) F. Terrier, P.G. Farrel, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, Organometallics, 4 (1985) 1291.
- 5 G. Simonneaux et G. Jaouen, Tetrahedron, 85 (1984) 2449.
- 6 B. Caro, J.Y. Le Bihan, J.P. Guillot, S. Top et G. Jaouen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 602.
- 7 M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, J.Y. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro, J. Organomet. Chem., 291 (1985) C5.

- 8 On n'observe pas, pour ces substrats, de transposition de Wittig. Cette constatation a été faite précédemment par S.G. Davies et coll. pour ces mêmes complexes. J. Blagg, S.G. Davies et B.E. Mobbs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 619.
- 9 Voir par exemple: (a) D.N. Kirk et A. Mudd, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 804; (b) J.J. Koenig, J. De Rostolan, J.C. Bourbier, F.X. Jarreau, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1978) 2779; (c) E.W. Warnhoff, P. Reynolds-Warnhoff, M.Y.H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5957.
- 10 R.B. Woodward, N.L. Wendler et F. Brutsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1425.
- 11 E.W. Warnhoff et P. Warnhoff, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1431.
- 12 H. Adkins et F.W. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1151.
- 13 Pour l'influence du solvant sur cette réaction cf. E.W. Warnhoff et P. Warnhoff, réf. 11 citée, note 6, p. 1432.
- 14 J.Y. Saillard et J.F. Hallet, communication personnelle.
- 15 Nous avons observé un effet semblable pour une réaction analogue en série de l'allylbenzène chrometricarbonyl: D. Gentric, J.Y. Le Bihan, M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal et B. Caro, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3849.
- 16 Si l'on admet que l'élimination s'effectue par un mécanisme E_1C_B , l'examen d'un modèle moléculaire permet de constater l'existence de contraintes stériques entre le groupement méthoxy et les substituants situés sur le carbone porteur du groupement partant.
- 17 J.L. Namy, J. Soupe, J. Collin et H.B. Kagan, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 2045.