

N° d'ordre : 1030

50376
1983
143

50376
1983
143

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR TROISIEME CYCLE
SPECTROCHIMIE**

par

Alain LACONI

**REACTIVITE ET ETUDE CONFORMATIONNELLE PAR
RMN ^1H ET ^{13}C D'ARENES CHROME
TRICARBONYLE SUBSTITUES**



Soutenu le 25 février 1983 devant la Commission d'Examen

Président	D. COUTURIER
Examineurs	G. JAOUEN
	F. PETIT
	F. WALLART
	J. BROCARD
Membre invité	D. BARBRY

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denys	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire. riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de **Synthèse Organique** de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je suis heureux de rendre hommage au Professeur **Daniel COUTURIER** pour la bienveillante attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Jacques BROCARD par ses conseils, m'a fait bénéficier de sa très grande expérience en synthèse organique : je lui exprime ici tous mes remerciements.

Monsieur **Gérard JAOUEN**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris a malgré ses nombreuses obligations accepté de venir juger ce travail, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur **Francis PETIT**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, ainsi que Monsieur **Francis WALLART**, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir accepté de participer à mon jury.

Didier BARBRY dont la compétence et la disponibilité ont permis de mener à bien les études spectrales : je lui exprime ici tous mes remerciements.

Je remercie également Madame **Jacqueline RICART** pour le soin et la patience qu'elle a porté à la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... 1

PARTIE I :

Etude conformationnelle d'arènes chrome tricarbonyle disubstitués

Introduction.....	7
Chapitre I : Théorie de l'évaluation des populations de conformères.....	10
Chapitre II : Détermination des populations conformationnelles par RMN ¹ H.....	14
Chapitre III : Détermination des populations conformationnelles par RMN ¹³ C.....	24
Conclusion.....	32

PARTIE II :

Condensation des arènes chrome tricarbonyle sur des dérivés carbonylés

Introduction.....	33
Chapitre I : Composés monométhylés.....	36
Chapitre II : Composés diméthylés.....	41
Conclusion.....	46

PARTIE III :

Structure des produits de réactions - Etude RMN

I Condensation de <u>2g</u> avec les dérivés carbonylés.....	48
II Condensation de <u>2h</u> avec les dérivés carbonylés.....	52
III Condensation de <u>2j</u> avec les dérivés carbonylés.....	54
IV Condensation de <u>2n</u> avec les dérivés carbonylés.....	54

PARTIE EXPERIMENTALE

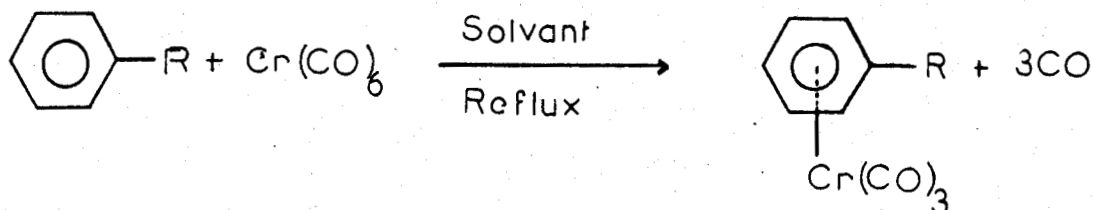
Chapitre I : Matières premières.....	64
Chapitre II : Composés monométhylés.....	68
Chapitre III: Composés diméthylés.....	83
Chapitre IV : Synthèses univoques.....	91
BIBLIOGRAPHIE.....	94

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les préparations simples et les réactivités particulières font des arènes chrome tricarbonyle, des intermédiaires de choix en synthèse organique.

La méthode générale de préparation de ces composés, décrite par NICHOLLS et WITHING (1) se fait avec de bons rendements, selon la réaction suivante :



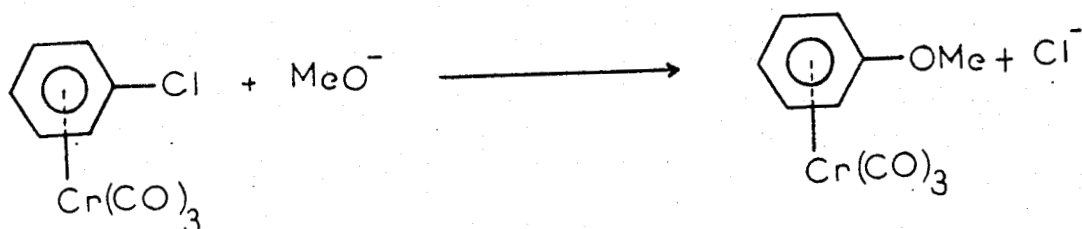
D'autres méthodes plus récentes, utilisant $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2) ou $\text{Py}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3) permettent d'obtenir les complexes de composés aromatiques possédant des fonctions particulières.

L'introduction du greffon chrome tricarbonyle modifie la réactivité de cycle benzénique et celle des chaînes latérales.

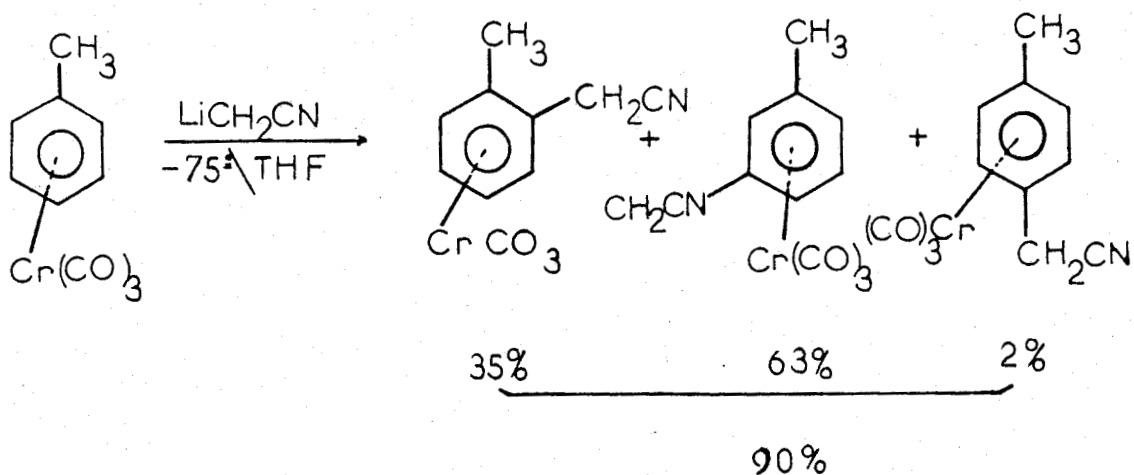
Ainsi les réactions, au cours desquelles le carbone benzylique porte dans l'état de transition une charge positive, sont accélérées. La vitesse de solvolysse du chlorure de benzyle est augmentée d'un facteur 10^4 par complexation (4).

On peut mettre également en évidence un effet électroattracteur du groupement chrome tricarbonyle. En effet, on peut, dans des conditions douces, avoir des réactions de substitutions nucléophiles sur le cycle benzénique (1, 5).

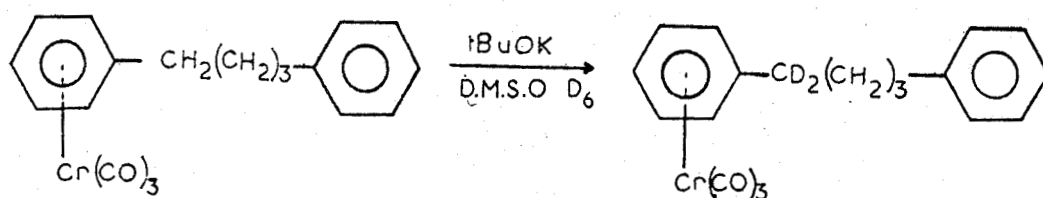
Le chlorobenzène chrome tricarbonyle, par exemple, est facilement transformé en anisole chrome tricarbonyle en présence de méthylate de sodium à 65° C (1), alors que la molécule non complexée est inerte dans les mêmes conditions.



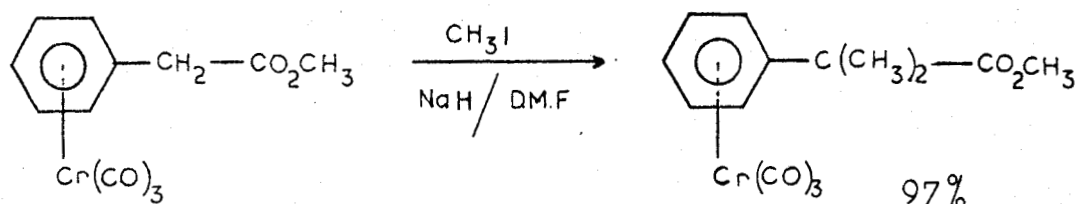
La présence du groupement chrome tricarbonyle augmente également la mobilité des hydrogènes du cycle : propriété qui a été largement exploitée en synthèse, notamment par SEMMELHACK et Coll. (6).



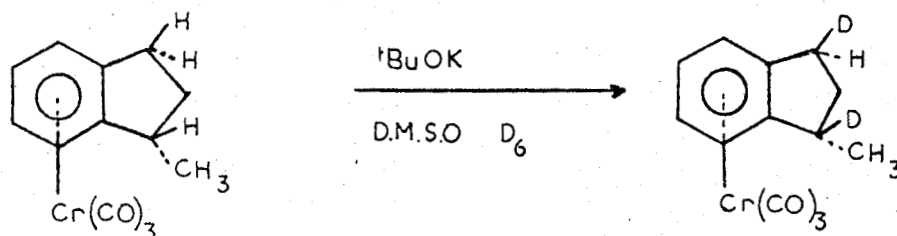
Lors d'une étude de métallation compétitive noyau-chaîne, BROADDUS (7) constate que si les dérivés lithiés favorisent la métallation sur le cycle, des bases comme le tertibutylate de potassium ou l'hydrure de sodium, augmentent la réactivité des positions benzyliques. Ce phénomène a été mis en évidence par deutération sélective (8).

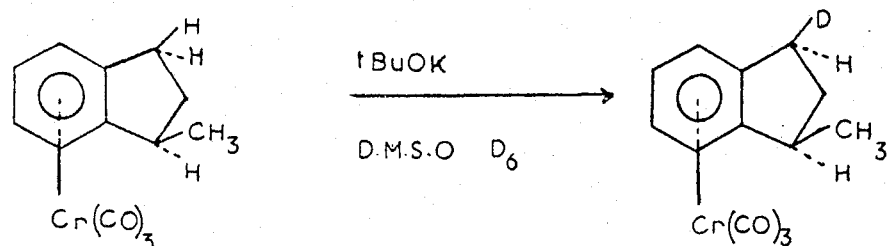


JAUEN et Coll. ont utilisé cette propriété pour des réactions d'alkylations par des dérivés halogénés (9). En effet, le phényl acétate de méthyle qui est complètement inerte vis-à-vis de MeI en présence de NaH dans le diméthylformamide, réagit très rapidement (5 minutes) lorsqu'il est complexé par le groupement chrome tricarbonyle et fournit le produit dialkylé avec 97 % de rendement.

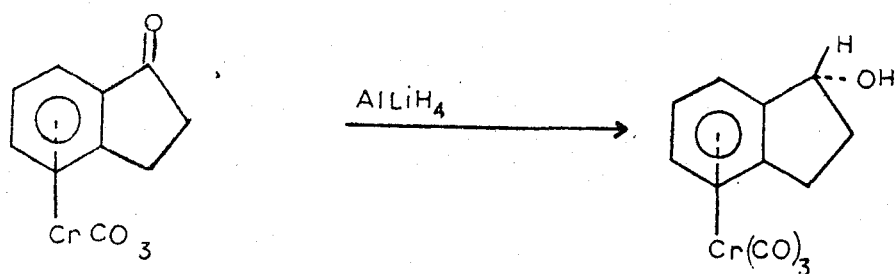


Par ailleurs, l'encombrement stérique du motif chrome tricarbonyle permet d'induire des synthèses régiosélectives. TRAHANOVSKY (8) montre que la deutériation des indanes chrome tricarbonyle se fait sélectivement sur la face de la molécule opposée au greffon.





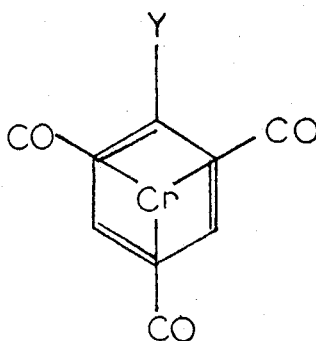
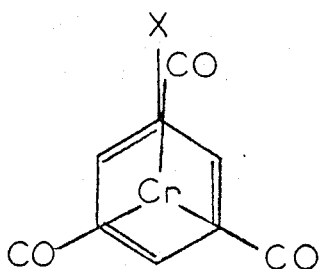
* De même la réduction des indanones-1 et tétralones-1 chrome tricarbonyle, par l'hydrure double d'aluminium et de lithium conduit à la formation des alcools cis avec une sélectivité supérieure à 97 % (10).



* L'action des réactifs de Grignard sur ces mêmes cétones substituées en α du carbonyle par des groupements alkyles, donne lieu à une attaque en position exo et on obtient les alcools endo (11).

La résonance magnétique nucléaire montre que la complexation provoque un important blindage du cycle aromatique, de l'ordre de 2 à 3 ppm. De plus ce blindage ne se fait pas de façon uniforme sur tout le noyau. On a remarqué que certains protons, étaient moins blindés que d'autres. Ce qui a provoqué l'étude conformationnelle des arènes chrome tricarbonyle.

Des études en cristallographie RX (12), RMN (13, 14) ont montré l'importance du substituant sur les conformations préférentielles du trépied chrome tricarbonyle.

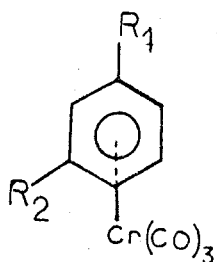


Les complexes chrome tricarbonyle offrent donc un champ d'investigation très vaste.

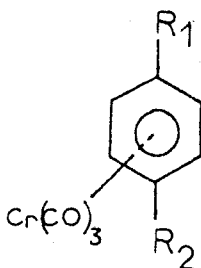
Notre travail se limitera :

* à proposer une méthode permettant de chiffrer les populations conformationnelles de divers complexes arènes chrome tricarbonyle disubstitués, à partir des données RMN ^1H et ^{13}C .

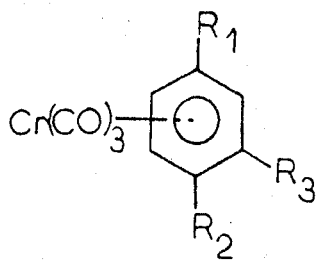
* à l'étude de la réactivité des hydrogènes benzyliques de complexes arènes chrome tricarbonyle diversement substitués vis-à-vis des dérivés carbonylés non énolisables, en milieu basique.



<u>1a</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1c</u>	$R_1 = \text{Ome}$	$R_2 = \text{Et}$
<u>1e</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{IsPro}$
<u>1k</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Me}$



<u>1b</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1d</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Et}$
<u>1f</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{IsPro}$
<u>1e</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1m</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Et}$



1g $R_1 = \text{OMe}$

$R_2 = \text{Me}$

1h $R_1 = \text{OMe}$

$R_3 = \text{Me}$

$R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$R_3 = -\text{CH}_2-$

1j $R_1 = \text{OMe}$

$R_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$R_3 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

1n $R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$

$R_2 = \text{Me}$

$R_3 = \text{Me}$



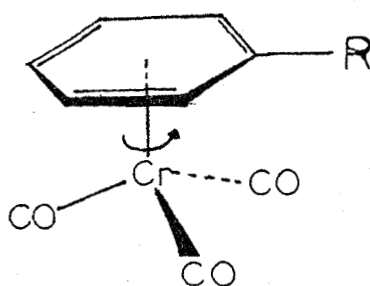
PARTIE I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

ETUDE CONFORMATIONNELLE
D'ARENES CHROME TRICARBONYLE
DISUBSTITUES

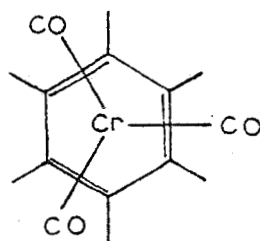
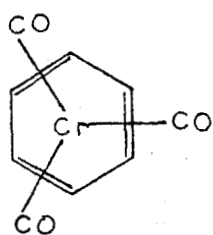
INTRODUCTION

La libre rotation du trépied des arènes chrome tricarbonyle n'est entravée que par une faible barrière énergétique ($0,3 \text{ kcal mole}^{-1}$) (15).



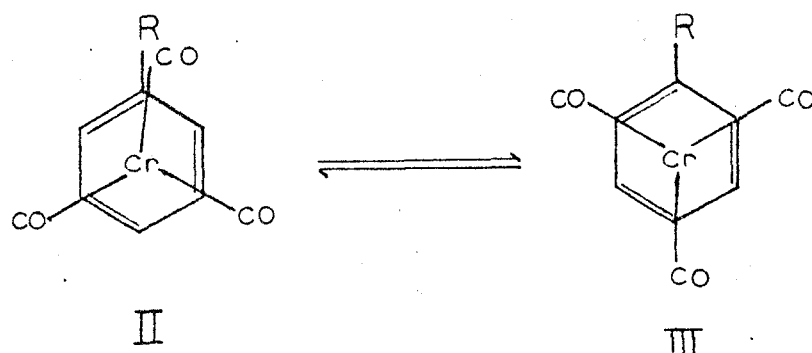
Celle-ci suffit cependant à favoriser certains conformères dans lesquels l'orientation du trépied dépend du degré de symétrie de la molécule et de la nature des substituants.

Ainsi le benzène chrome tricarbonyle et l'hexaméthyl benzène chrome tricarbonyle se présentent, à l'état solide, dans la conformation I qui oriente les liaisons Cr-CO vers le milieu des liaisons C-C de l'arène (16, 17, 18).



I

Lorsque les arènes sont moins symétriques leurs complexes chrome tricarbonyle sont dans deux conformations II et III où les groupements CO sont éclipsés avec 3 carbones de l'arène.



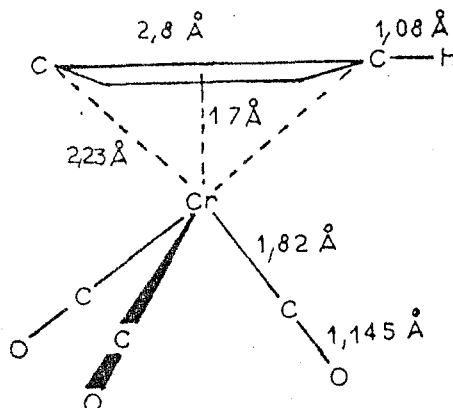
Les résultats expérimentaux montrent que le déplacement de l'équilibre vers le conformère II ou III est fonction du caractère électrodonneur (Me, OMe, NH₂) ou électroattracteur (CHO, CO₂Me) du substituant.

L'effet d'orientation dû aux propriétés électroniques du substituant est perturbé lorsque celui-ci devient volumineux. Ainsi la conformation privilégiée de l'isopropyle benzène chrome tricarbonyle varie avec la température. La forme II prépondérante à basse température disparaît dès 100° C au profit de la forme III. Cette dernière étant quelque soit la température, la conformation majoritaire du tertibutyl benzène chrome tricarbonyle pour lequel l'effet d'encombrement l'emporte sur l'effet électronique.

L'étude de la résonance magnétique nucléaire des arènes chrome tricarbonyle renseigne sur la position du trépied. L'orientation du groupement -C≡O influe sur le déplacement chimique des atomes d'hydrogène et de carbone du cycle aromatique. On constate en prenant pour référence le déplacement chimique des H et des C du benzène chrome tricarbonyle, un déblindage des atomes éclipsés, ainsi qu'un blindage des hydrogènes et carbones décalés.

Ce phénomène s'explique difficilement par effet spatial direct d'anisotropie magnétique des groupes C≡O, ceux-ci étant à une distance trop importante des atomes de carbone et à une plus grande encore des hydrogènes

(2 à 3Å). Cet éloignement se constate facilement par étude de la structure spatiale (RX) du benzène chrome tricarbonyle (19) publiée par PRICE et SORENSON



Un effet d'anisotropie se manifeste cependant dans certain cas favorable mais il reste faible ($\Delta\delta$ 0,1ppm) (21).

Une hypothèse plus attrayante consiste à relier le blindage relatif des protons (carbones) alternés, à la liaison dirigée métal-cycle. Dans la conformation privilégiée II les orbitales d^2sp^3 du métal sont dirigées vers les carbones C_2 , C_4 , C_6 . Or l'on sait que l'effet de la liaison d'une orbitale π à un métal se traduit généralement par un déplacement, vers les champs forts, du proton lié au carbone concerné (22). Une telle liaison dirigée métal-cycle a d'ailleurs été proposée pour rendre compte des conformations privilégiées de différents complexes chrome tricarbonyle (12). Ainsi par exemple dans les composés de type II la densité des électrons π sera plus grande sur les sommets 2, 4, 6, du fait du pouvoir donneur du substituant. Le greffon chrome tricarbonyle adopterait alors la conformation indiquée, afin d'obtenir un recouvrement maximum entre les liaisons arène - métal dirigées de façon octaédrique.

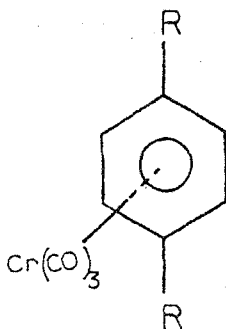
CHAPITRE I

THEORIE DE L'EVALUATION DES POPULATIONS DE CONFORMERES

Les premières estimations des populations de conformères arènes chrome tricarbonyle monosubstitués basées sur l'étude RMN du proton (23, 26) et du carbone (27, 28) ne sont pas totalement satisfaisantes.

La principale difficulté rencontrée lors de cette estimation est l'évaluation des effets des substituants. Certains auteurs les négligent, d'autres les considèrent identiques à ceux observés lorsque l'arène n'est pas complexé.

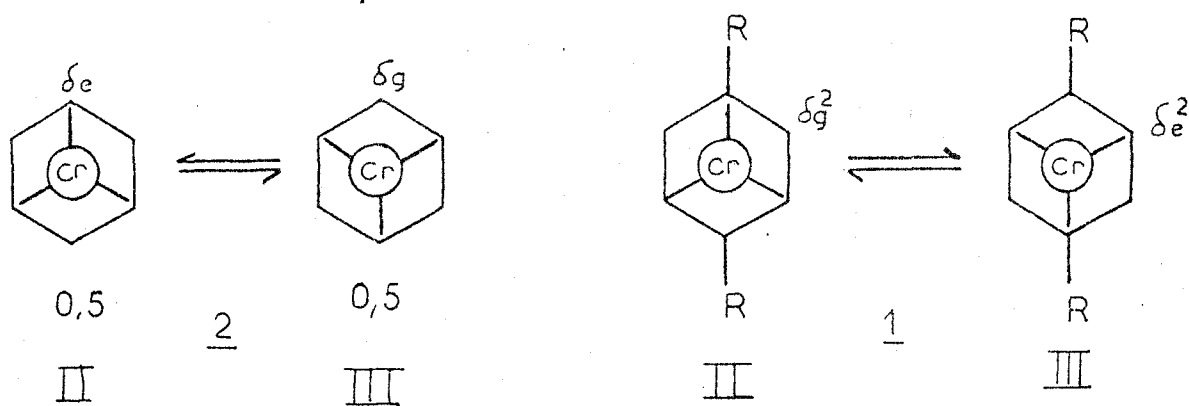
Une méthode intéressante de calcul a été proposée par A. SOLLADIE-CAVALLO et J. SUFFERT (29). L'originalité de leur démarche réside dans le choix de complexes arène chrome tricarbonyle symétriques para disubstitués*
1.



* Pour ces composés les configurations II et III sont identiques.

Du point de vue magnétique (^1H ou ^{13}C) le benzène chrome tricarbonyle 2 (appelé également benchrotrène) peut-être considéré comme un équilibre entre les formes II et III où les deux conformères sont en proportions égales. Le déplacement chimique du proton et du carbone est appelé δ_e quand il est éclipsé par la liaison $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{O}$ et δ_g quand il est gauche.

En fait les deux conformations étoilées du type I (suggérées par les résultats cristallographiques) sont énantiomères et donnent seulement un singulet δ_I . Si l'on admet que la variation du déplacement chimique due à la liaison $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{O}$ est proportionnelle à la distance entre cette liaison et le site considéré, le déplacement chimique δ_I (^1H ou ^{13}C) peut-être exprimé comme une fonction des déplacements chimiques δ_e et δ_g définis pour les conformères du type II et III.



Le déplacement chimique moyennement réellement observé pour le benzène chrome tricarbonyle est donné par la relation :

$$\delta \text{ benchrotrène} = 0,5 (\delta_e + \delta_g) \quad (\text{a})$$

Un raisonnement identique appliqué au complexe de type 1 donne la relation :

$$\delta^2 = 0,5 (\delta_e^2 + \delta_g^2) \quad (\text{b})$$

En faisant intervenir les effets de substituants, cette relation devient :

$$\delta e^2 = \delta e \text{ (benchrotrène) } + (\text{o effet} + \text{m effet}) \text{ de R}$$

$$\delta g^2 = \delta g \text{ (benchrotrène) } + (\text{o effet} + \text{m effet}) \text{ de R}$$

et plus généralement pour un site quelconque :

$$\delta e^n = e_{\text{benchrotrène}} + \sum \text{des effets de substituant sur le site n (c)}$$

$$\delta g^n = g_{\text{benchrotrène}} + \sum \text{des effets de substituant sur le site n (d)}$$

En combinant les équations (c) et (d) dans la relation de type (b) on obtient la relation générale :

$$\langle \delta \rangle^n = \langle \delta \rangle_{\text{benchrotrène}} + \sum \text{des effets de substituants sur le site n (e)}$$

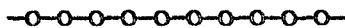
Les sommes des effets de substituants qui peuvent être atteintes par cette formule sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 1 :

Sommes des effets de substituants mesurables sur les complexes du type 1

$\langle \delta \rangle^n - \delta$ bench.	^1H	^{13}C
$\langle \delta \rangle^1 - \delta$ bench.	}	$\alpha + \delta$
$\langle \delta \rangle^4 - \delta$ bench.		
$\langle \delta \rangle^2 - \delta$ bench.	}	$\beta + \gamma$
$\langle \delta \rangle^3 - \delta$ bench.		
$\langle \delta \rangle^5 - \delta$ bench.		
$\langle \delta \rangle^6 - \delta$ bench.		

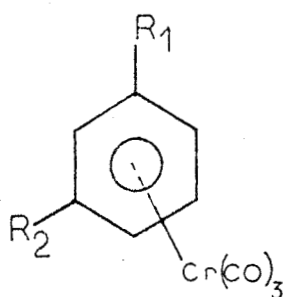
Ces formules permettent de calculer les populations de conformères des complexes d'arènes disubstitués à partir de résultats expérimentaux de RMN.



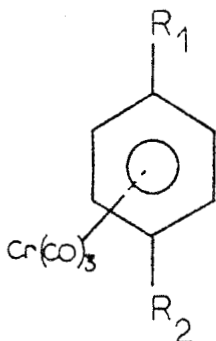
C H A P I T R E I I

D E T E R M I N A T I O N D E S P O P U L A T I O N S C O N F O R M A T I O N N E L L E S P A R R M N ¹H

Nous nous sommes proposés les études de conformation des composés suivants :



<u>1a</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1c</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Et}$
<u>1e</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{IsPro}$
<u>1k</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Me}$



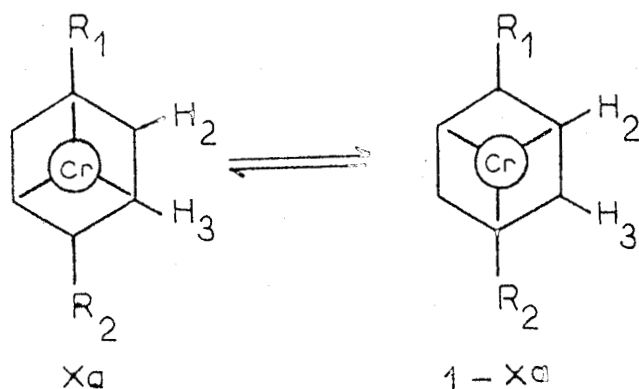
<u>1b</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1d</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{Et}$
<u>1f</u>	$R_1 = \text{OMe}$	$R_2 = \text{IsPro}$
<u>1e</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Me}$
<u>1m</u>	$R_1 = \text{CO}_2\text{tBu}$	$R_2 = \text{Et}$

Pour commencer cette étude, il faut connaître les déplacements chimiques des protons du cycle pour les composés complexes et libres.

Les données sont résumées dans le Tableau 4.

Il faut distinguer deux catégories, les cycles 1,4 disubstitués et les cycles 1,3 disubstitués.

I - COMPLEXES 1-4 DISUBSTITUES DISSYMETRIQUES :



On appelle :

δe : Déplacement chimique du proton éclipsé par la liaison Cr-C \equiv O

δg : Déplacement chimique du proton gauche (ou décalé)

$\delta \text{bench.}$: Déplacement chimique des protons du benzène chrome tricarbonyle.

La formule de A. SOLLADIF-CAVALLO donne :

$$\langle \delta \rangle^2 = (1-x_a) \delta e^2 + x_a \delta g^2$$

avec

$$\delta e^2 = \delta e_{\text{bench.}} + o \text{ effet de } R_1 + m \text{ effet de } R_2$$

$$\delta g^2 = \delta g_{\text{bench.}} + o \text{ effet de } R_1 + m \text{ effet de } R_2$$

On en déduit :

$$\langle \delta \rangle^2 = (1-x_a) \delta e_{\text{bench.}} + x_a \delta g_{\text{bench.}} + o \text{ effet de } R_1 + m \text{ effet de } R_2 \quad (1)$$

De même $\langle \delta \rangle^3$ s'écrit sous la forme :

$$\langle \delta \rangle^3 = x_a \delta e^3 + (1-x_a) \delta g^3$$

avec :

$$\delta e^3 = \delta e_{\text{bench.}} + m \text{ effet de } R_1 + o \text{ effet } R_2$$

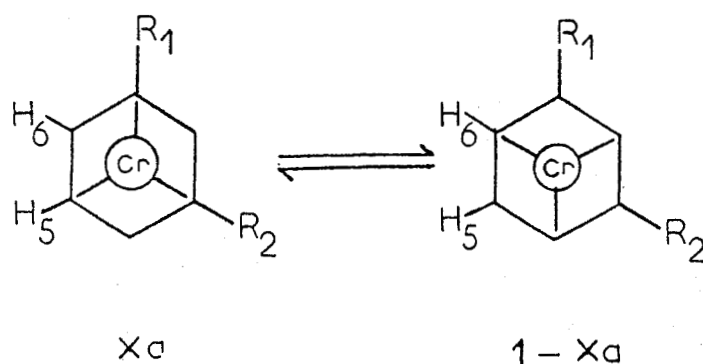
$$\delta g^3 = \delta g_{\text{bench.}} + m \text{ effet de } R_1 + o \text{ effet } R_2$$

$$\langle \delta \rangle^3 = x_a \delta e_{\text{bench.}} + (1-x_a) \delta g_{\text{bench.}} + m \text{ effet } R_1 + o \text{ effet } R_2 \quad (2)$$

la combinaison (2) - (1) donne :

$$\langle \Delta \delta \rangle_{3-2} = (2x_a - 1)(\delta e_{\text{bench.}} - \delta g_{\text{bench.}}) + (m-o) \text{ effet } R_1 - (m-o) \text{ effet } R_2 \quad (3).$$

II - COMPLEXES 1,3 DISUBSTITUES DISSYMETRIQUES



$$\langle \delta \rangle^5 = x_a \delta e^5 + (1-x_a) \delta g^5$$

avec $\delta e^5 = \delta e_{\text{bench.}} + m \text{ effet } R_1 + m \text{ effet } R_2$

$$\delta g^5 = \delta g_{\text{bench.}} + m \text{ effet } R_1 + m \text{ effet } R_2$$

$$\langle \delta \rangle^5 = x_a \delta e_{\text{bench.}} + (1-x_a) \delta g_{\text{bench.}} + m \text{ effet } R_2 \quad (4)$$

$$\delta^6 = (1-x_a) \delta e^6 + x_a \delta g^6$$

$$\delta e^6 = \delta e_{\text{bench.}} + o \text{ effet } R_1 + p \text{ effet } R_2$$

$$\delta g^6 = \delta g_{\text{bench.}} + o \text{ effet } R_1 + p \text{ effet } R_2$$

$$\langle \delta \rangle^6 = (1-x_a) \delta e_{\text{bench.}} + x_a \delta g_{\text{bench.}} + o \text{ effet } R_1 + p \text{ effet } R_2 \quad (5)$$

La combinaison (4)-(5) donne :

$$\langle \Delta \delta \rangle_{5-6} = (2x_a - 1) (\delta e_{\text{bench.}} - \delta g_{\text{bench.}}) + (m-o) \text{ effet } R_1 + (m-p) \text{ effet } R_2 \quad (6)$$

La connaissance du terme $(\delta e_{\text{bench.}} - \delta g_{\text{bench.}})$ ainsi que celle des différents effets de substituants permettrait de connaître facilement la valeur de x_a pour des composés disubstitués méta et para.

III - EVALUATION DES EFFETS DE SUBSTITUANT

L'étude de la RMN du ^1H des composés disubstitués 1,4 symétrique 1 permet de connaître la valeur $(m+o)$ par la relation (e).

Tableau 2

R	libre		complexé	
	$\langle \delta \rangle^a$ ppm 2=3=6=5	$(m+o)^b$	$\langle \delta \rangle$ ppm	$(m+o)^c$
Me	7,05	-0,22	5,27	-0,03
tBu	7,22	-0,05	5,34	+0,04
OMe	6,77	-0,5	5,25	-0,05
CO ₂ Me	7,96	+0,70	6,00	+0,70

a : CDCl₃/TMS

b : calculé à partir de $\delta_{\text{bench.}} = 7,27$ ppm

c : calculé à partir de $\delta_{\text{bench.}} = 5,30$ ppm

L'étude des résultats reportés dans le tableau 3 montre que :

- * pour les substituants donneurs la somme des effets (o + m) est très faible. Ceux-ci étant généralement de même signe, ils peuvent être négligés si on les considère séparément.
- * pour les substituants attracteurs la somme des effets (o + m) est la même, que l'arène soit libre ou complexé. La règle s'appliquant aux effets o et m seuls peut leur être appliquée.

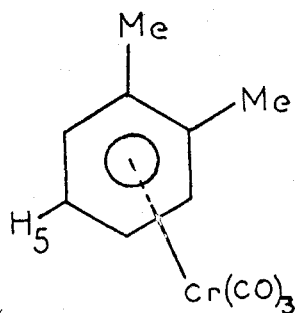
Ces constatations permettent d'écrire :

$(m - o)_{\text{complexe}} \# 0$ pour alkyl, OMe

$(m - o)_{\text{complexe}} \# (m - o)_{\text{ligand libre}}$ pour CO₂Me \Rightarrow CO₂tBu

Il reste à apprécier le terme (m - p) pour un groupement alkyle.

L'étude de l'ortho xylène chrome tricarbonyle (30) fournit la solution :



En effet, le déplacement chimique du proton H_5 subit l'influence $(m + p)$ du groupement alkyle (Tableau 3).

Tableau 3

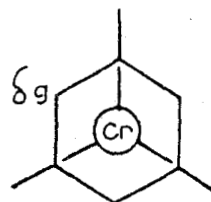
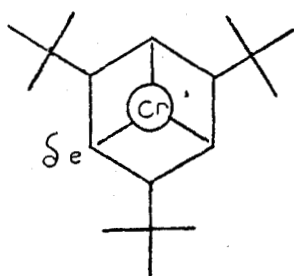
	libre		complexé	
R	$\langle \delta \rangle_{H_5}^a$ ppm	$(m+p)^b$	$\langle \delta \rangle_{H_5}^a$ ppm	$(m+p)^c$
Me	7,1	0,17	5,27	-0,03

L'étude des valeurs reportées dans le tableau 3 conduit aux mêmes conclusions que celles du tableau 2. La somme des effets $(m + p)$ complexée est négligeable d'où l'équation $(m - p)_{\text{complexe}} = 0$.

Dans les calculs ultérieurs, on considèrera que le groupement éthyle a les mêmes effets que le groupement méthyle.

IV - EVALUATION DU TERME ($\delta_{e_{\text{bench.}}} - \delta_{g_{\text{bench.}}}$)

A. SOLLADIE-CAVALLO et J. SUFFERT assimilent ce terme à la différence de déplacement chimique des protons du 1, 3, 5 triterbutylbenzène chrome tricarbonyle (23b, 26) et des protons du 1, 3, 5 triméthylbenzène chrome tricarbonyle (30) en les considérant uniquement dans les conformations suivantes :



$$\delta_{e_{\text{bench.}}} - \delta_{g_{\text{bench.}}} = \Delta\delta_{\text{max}} = 0,84 \text{ ppm CDCl}_3/\text{TMS}$$

Les effets de substituants des groupements alkyles étant pratiquement nuls, la différence de déplacement chimique est uniquement due à la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

V - RESULTATS

En utilisant les relations (3) et (6), on peut écrire :

Tableau 4 : Déplacement chimique ^1H des produits de départ

	LIBRE		COMPLEXE	
	$\delta\text{H}_{\text{benz.}}$ (ppm)	$\delta\text{H}_{\text{substit.}}$ (ppm)	$\delta\text{H}_{\text{benz.}}$ (ppm)	$\delta\text{H}_{\text{substit.}}$ (ppm)
1a	H ₂ ,H ₆ : 6,67 H ₄ : 6,73 H ₅ : 7,09	CH ₃ : 2,30 OCH ₃ : 3,79	H ₂ , H ₆ : 4,88 H ₄ : 4,97 H ₅ : 5,55	CH ₃ : 2,30 OCH ₃ : 3,72
1b	H ₂ ,H ₆ : 6,75 H ₃ ,H ₅ : 7,01	CH ₃ : 2,25 OCH ₃ : 3,79	H ₂ ,H ₆ : 5,16 H ₃ ,H ₅ : 5,43	CH ₃ : 2,08 OCH ₃ : 3,69
1c	H ₂ ,H ₆ : 6,69 H ₄ : 6,75 H ₅ : 7,12	CH ₂ : 2,6 (q, J=7,7Hz) CH ₃ : 1,21 (t, J=7,7Hz) OCH ₃ : 3,72	H ₂ ,H ₆ : 4,92 H ₄ : 5,09 H ₅ : 5,58	CH ₂ : 2,53 (q, J=7,6Hz) CH ₃ : 1,25 (t, J=7,6Hz) OCH ₃ : 3,73
1d	H ₂ ,H ₆ : 6,78 H ₃ ,H ₅ : 7,03	CH ₂ : 2,56 (q, J=7,6Hz) CH ₃ : 1,18 (t, J=7,6Hz) OCH ₃ : 3,77	H ₂ ,H ₆ : 5,12 H ₃ ,H ₅ : 5,46	CH ₂ : 2,34 (q, J=7,7Hz) CH ₃ : 1,18 (t, J=7,7Hz) OCH ₃ : 3,69
1e	H ₂ ,H ₆ : 6,65 H ₄ : 6,75 H ₅ : 7,08	CH : 2,87(m) CH ₃ : 1,24 (d, J=6,8Hz) OCH ₃ : 3,78	H ₂ ,H ₆ : 4,88 H ₄ : 5,12 H ₅ : 5,50	CH : 2,78 (m) CH ₃ : 1,23 (d, J=6,6Hz) OCH ₃ : 3,72
1f	H ₂ ,H ₆ : 6,41 H ₃ ,H ₅ : 6,84	CH : 2,66(m) CH ₃ : 1,22 (d, J=6,4Hz) OCH ₃ : 3,60	H ₂ ,H ₆ : 5,09 H ₃ ,H ₅ : 5,51	CH : 2,45(m) CH ₃ : 1,19 (d, J=6,8Hz) OCH ₃ : 3,70
1k	H ₂ ,H ₆ : 7,80 H ₄ : 7,30 H ₅ : 7,25	CH ₃ : 2,37 C ^o _{OtBu} : 1,58	H ₂ ,H ₆ : 5,85 H ₄ : 5,39 H ₅ : 5,30	CH ₃ : 2,23 C ^o _{OtBu} : 1,57
1l	H ₂ ,H ₆ : 7,89 H ₃ ,H ₅ : 7,21	CH ₃ : 2,37 C ^o _{OtBu} : 1,58	H ₂ ,H ₆ : 6,11 H ₃ ,H ₅ : 5,11	CH ₃ : 2,25 C ^o _{OtBu} : 1,55
1m	H ₂ ,H ₆ : 7,93 H ₃ ,H ₅ : 7,22	CH ₂ : 2,67 (q, J=7,5Hz) CH ₃ : 1,22 (t, J=7,5Hz) C ^o _{OtBu} : 1,58	H ₂ ,H ₆ : 6,10 H ₃ ,H ₅ : 5,16	CH ₂ : 2,51 (q, J=7,5Hz) CH ₃ : 1,25 (t, J=7,5Hz) C ^o _{OtBu} : 1,56



$$\langle \Delta\delta \rangle_{3-2} = (2x_a - 1) \Delta\delta_{\max} + (m - o) \text{ effet } R_1 - (m - o) \text{ effet } R_2$$

$$\langle \Delta\delta \rangle_{5-6} = (2x_a - 1) \Delta\delta_{\max} + (m - o) \text{ effet } R_1 + (m - p) \text{ effet } R_2$$

dans lesquelles :

$$\Delta\delta_{\max} = 0,84 \text{ ppm}$$

$$(m - o)_{\text{complexe}} = 0 \text{ pour } R = \text{alkyl, OMe}$$

$$(m - p)_{\text{complexe}} = 0 \text{ pour } R = \text{alkyl}$$

$$(m - o)_{\text{complexe}} = (m - o)_{\text{libre}} = -0,60 \text{ ppm pour } R = \text{CO}_2\text{tBu. (29).}$$

Les données RMN ^1H utilisées proviennent du Tableau 4. Les populations conformationnelles sont résumées dans les Tableaux 5 et 6.

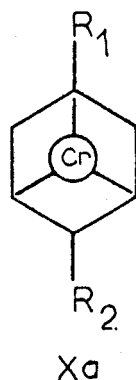
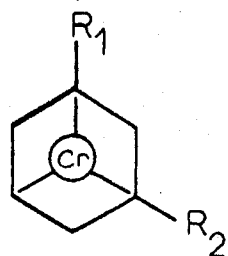


Tableau 5

R_1	OMe	OMe	OMe	CO_2tBu	CO_2tBu
R_2	Me	Et	IsPro	Me	Et
x_a	66	70	75	27	31



X_a

Tableau 6

R ₁	OMe	OMe	OMe	CO ₂ tBu
R ₂	Me	Et	IsPro	Me
x _a	90	89	87	55

Les résultats montrent l'influence des effets donneurs ou attracteurs sur la position du trépied chrome tricarbonyle.

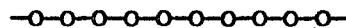
Ainsi les complexes des composés méta méthoxylé et alkylé (1a, 1c, 1e) dont les effets des deux substituants s'additionnent, se présentent surtout dans la conformation II qui éclipse les deux substituants.

Dans les dérivés para méthoxy alkyle (1b, 1d, 1f) le conformère éclipant le groupement le plus donneur (OMe) prédomine.

On remarque une faible décroissance de la proportion de la forme OCH₃ et alkyle éclipés des complexes méta lorsque la taille du groupement alkyle augmente. Cet effet stérique devient plus net lorsqu'il s'additionne à l'effet donneur du groupement OMe des complexes para pour renforcer la forme OMe éclipé.

Dans le composé méta carboterbutoxy méthylé pour lequel les deux substituants se contrarient, l'effet électrodonneur l'emporte faiblement et le méthyle est éclipsé à 55 %.

Dans les complexes para carboterbutoxy alkylé les effets électroniques s'additionnent et le groupement alkyle donneur est le plus souvent éclipsé.



CHAPITRE III

DETERMINATION DES POPULATIONS CONFORMATIONNELLES PAR RMN ^{13}C

D'après A. SOLLADIE-CAVALLO la spectroscopie RMN ^{13}C ne permet pas la détermination directe des équilibres conformationnels.

En effet, les incréments $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, ne sont généralement pas de même signe, on ne peut donc pas relier les sommes $(\alpha+\delta)$ complexé et $(\beta+\gamma)$ complexé avec leur homologue non complexé.

Il est néanmoins possible, à partir des valeurs x_a déterminées par A. SOLLADIE-CAVALLO et J. SUFFERT (29) pour des complexes monosubstitués et les sommes des effets $(\alpha+\delta)$ complexe, $(\beta+\gamma)$ complexe évaluées pour des complexes para disubstitués symétriques, de chiffrer les effets $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ des substituants qui interviennent dans les composés à étudier. Et il sera alors facile de calculer les proportions des conformères (c'est à dire x_a).

I . DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

A. Valeurs de x_a pour des complexes monosubstitués (29)

Tableau 7

R	Me	OMe	CO ₂ Me
$x_a\%$	64	80	37

B. Valeurs des $(\alpha+\delta)$ complexe et $(\beta+\gamma)$ complexé des complexes para disubstitués symétriques (29)

Tableau 8

R	ppm	$\langle \delta \rangle^a$ 1=4	$(\alpha + \delta)^b$	$\langle \delta \rangle^a$ 2=3=5=6	$(\beta + \gamma)^b$
Me		108,1	+14,6	94,56	+1,06
OMe		136,9	+43,4	79,7	-13,8
CO ₂ tBu		97,30	+ 3,8	93,88	+0,38

a : CDCl₃/TMS

b : Calculé en prenant $\delta_{\text{benchrotrène}} = 93,5$ ppm.

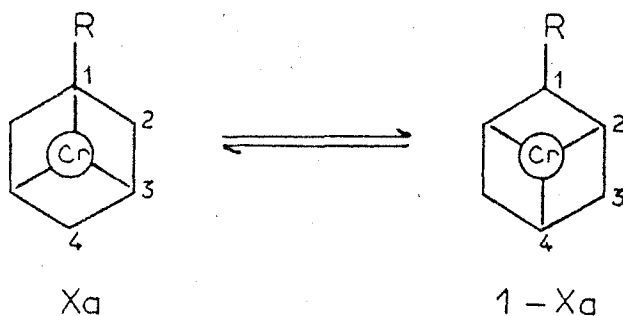
C. Valeurs des déplacements chimiques ¹³C des composés monosubstitués (31).

Tableau 9

R	C ₁ ^a ppm	C ₂ ^a ppm	C ₃ ^a ppm	C ₄ ^a ppm
Me	109,4	92,3	94,0	91,2
OMe	104,4	78,2	94,7	85,5
CO ₂ tBu	95,0	94,3	89,2	96,3

a : CDCl₃/TMS

D. Etablissement des formules



$$\langle \delta \rangle_1 = x_a \delta e^1 + (1 - x_a) \delta g^1$$

$$\delta e^1 = \delta e_{\text{bench.}} + \alpha \text{ effet de R}$$

$$\delta g^1 = \delta g_{\text{bench.}} + \alpha \text{ effet de R}$$

$$\langle \delta \rangle_1 = x_a \delta e_{\text{bench.}} + (1 - x_a) \delta g_{\text{bench.}} + \alpha \text{ effet de R (7).}$$

$$\langle \delta \rangle_4 = (1 - x_a) \delta e^4 + x_a \delta g^4$$

$$\delta e^4 = \delta e_{\text{bench.}} + \delta \text{ effet de R}$$

$$\delta g^4 = \delta g_{\text{bench.}} + \delta \text{ effet de R}$$

$$\langle \delta \rangle_4 = (1 - x_a) \delta e_{\text{bench.}} + x_a \delta g + \delta \text{ effet de R (8)}$$

On en tire :

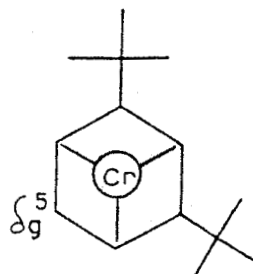
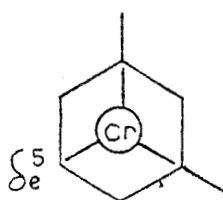
$$\langle \Delta \delta \rangle_{1-4} = (2x_a - 1) \Delta \delta_{\text{max}} + (\alpha - \delta) \text{ effet de R (9)}$$

Un développement identique sur les sites 3 et 2 nous fournit.

$$\langle \Delta \delta \rangle_{3-2} = (2x_a - 1) \Delta \delta_{\text{max}} + (\gamma - \beta) \text{ effet de R (10)}$$

Il faut de nouveau évaluer le terme $\Delta\delta_{\max}$ cette fois ci pour la RMN du ^{13}C .

C'est la variation du déplacement chimique du C_5 , dans le 1,3 dibutyl benzène chrome tricarbonyle et le 1,3 diméthyl benzène chrome tricarbonyle considéré dans les conformations suivantes, qui donne la valeur de $\Delta\delta_{\max}$.



$$\Delta\delta_{\max} = \delta e^5 - \delta g^5 = 6 \text{ ppm} \quad (28)$$

En considérant les effets méta des substituants alkyle négligeables, le déplacement chimique est dû uniquement à la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Cette approximation sera justifiée dans la suite de ce travail.

E. Résultats

Des relations (9) et (10) on obtient :

$$(\alpha - \delta) \text{ complexe} = \langle \Delta\delta \rangle_{1-4} - (2x_a - 1) \Delta\delta_{\max}$$

$$(\gamma - \beta) \text{ complexe} = \langle \Delta\delta \rangle_{3-2} - (2x_a - 1) \Delta\delta_{\text{max}}$$

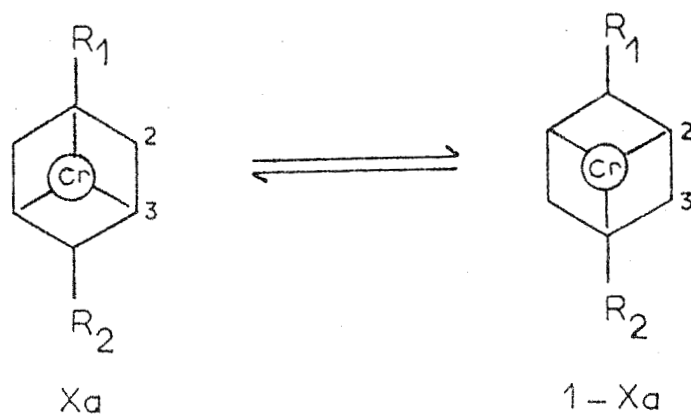
Connaissant par ailleurs les valeurs de $(\alpha + \delta)$ complexe et $(\gamma + \beta)$ complexe (Tableau 8), les incréments $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont facilement calculés. Ils sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10

R	α	β	γ	δ
Me	+15,5	+0,52	+0,54	-1,0
OMe	+47,4	-13,4	-0,5	-4,0
CO ₂ tBu	+2,0	+2,0	-1,6	+1,8

II. DETERMINATION DES POPULATIONS CONFORMATIONNELLES PAR RMN¹³C :

A. Composé 1-4 disubstitué dissymétrique



$$\langle \delta \rangle_2 = (1-x_a) \delta e^2 + x_a \delta g^2$$

$$\delta e^2 = \delta e_{\text{bench.}} + \beta \text{ effet } R_1 + \gamma \text{ effet } R_2$$

$$\delta g^2 = \delta g_{\text{bench.}} + \beta \text{ effet } R_1 + \gamma \text{ effet } R_2$$

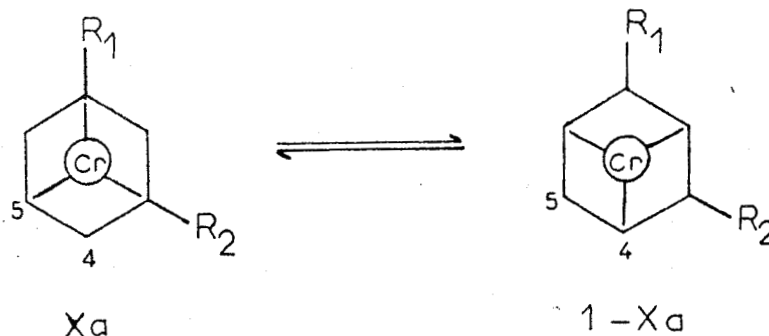
$$\langle \delta \rangle_2 = (1-x_a) \delta e_{\text{bench.}} + x_a \delta g_{\text{bench.}} + \beta \text{ effet } R_1 + \gamma \text{ effet } R_2 \quad (11)$$

De même on trouve :

$$\langle \delta \rangle_3 = x_a \delta e_{\text{bench.}} + (1-x_a) \delta g_{\text{bench.}} + \gamma \text{ effet } R_1 + \beta \text{ effet } R_2 \quad (12)$$

$$\langle \Delta \delta \rangle_{3-2} = (2x_a - 1) \Delta \delta_{\text{max}} + (\gamma - \beta) \text{ effet } R_1 + (\beta - \gamma) \text{ effet } R_2 \quad (13)$$

B. Composés 1,3 disubstitués dissymétriques



$$\langle \delta \rangle_4 = (1-x_a) \delta e^4 + x_a \delta g^4$$

$$\delta e^4 = \delta e_{\text{bench.}} + \delta \text{ effet } R_1 + \beta \text{ effet } R_2$$

$$\delta g^4 = \delta g_{\text{bench.}} + \delta \text{ effet } R_1 + \beta \text{ effet } R_2$$

$$\langle \delta \rangle_4 = (1-x_a) \delta e_{\text{bench.}} + x_a \delta g_{\text{bench.}} + \delta \text{ effet } R_1 + \beta \text{ effet } R_2 \quad (14)$$



	LIBRE						COMPLEXE					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1a	159,87	114,86	139,27	121,52	129,22	110,86	143,70	80,39	110,62	86,75	94,87	75,85
1b	157,75	113,83	129,95	129,64	129,95	113,83	141,40	79,06	95,54	101,96	95,54	79,06
1c	159,93	113,83	145,88	120,37	129,54	110,98	143,76	79,48	116,86	85,78	94,99	76,21
1d	157,69	113,89	128,8	136,55	128,8	113,89	142,12	78,27	94,87	107,95	94,87	76,27
1f	157,81	113,77	127,22	140,91	127,22	113,77	142,73	77,60	94,14	112,93	94,14	77,60
1k	132,06	129,95	137,76	133,10	128,07	126,61	93,48	94,08	107,05	94,39	91,54	91,56
1l	129,3	129,3	128,3	141,4	128,9	129,3	89,60	95,54	90,51	110,92	90,51	95,54
1m	129,64	129,64	127,70	149,09	127,70	129,64	90,21	95,35	89,78	115,86	89,78	95,35

Tableau 11

Déplacement chimique en RMN ¹³C

De même on trouve pour le site 5 :

$$\langle \delta \rangle_5 = x_a \delta_{e_{\text{bench.}}} + (1-x_a) \delta_{g_{\text{bench.}}} + \gamma \text{ effet } R_1 + \gamma \text{ effet } R_2 \quad (15)$$

$$\langle \Delta \delta \rangle_{5-4} = (2x_a - 1) \Delta \delta_{\text{max}} + (\gamma - \delta) \text{ effet } R_1 + (\gamma - \beta) \text{ effet } R_2 \quad (16)$$

III. RESULTATS

La combinaison des valeurs des déplacements chimiques (tableau 11) aux valeurs des incréments (tableau 10) donne les populations conformationnelles des composés étudiés.

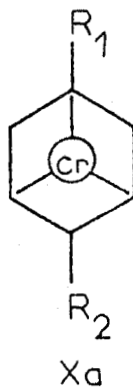
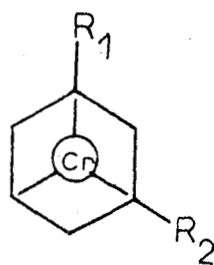


Tableau 12

R_1	OMe	OMe	CO ₂ tBu	CO ₂ tBu
R_2	Me	Et	Me	Et
$x_a \%$	79	80	37	34



Xa

Tableau 13

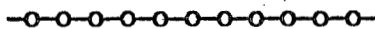
R ₁	• OMe	OMe	CO ₂ tBu
R ₂	Me	Et	Me
x _a %	88,5	97	54

On s'aperçoit qu'il y a une bonne cohérence d'ensemble entre les résultats obtenus par RMN ¹H et ¹³C

Il est à remarquer néanmoins que pour deux composés, l'effet stérique semble inversé pour le ¹³C.

En effet dans le cas des dérivés para carboterbutoxy alkyle le groupement éthyle est proportionnellement plus éclipsé que le méthyle et ceci se reproduit pour les dérivés méta méthoxy alkyle.

On peut expliquer cette anomalie par l'approximation qui a été faite, dans les calculs, de l'équivalence des effets du méthyle et de l'éthyle.



CONCLUSION

Dans ce travail la méthode de calcul de populations des conformères des complexes mono substitués, de A. SOLLADIE-CAVALLO et J. SUFFERT (29) basée sur l'étude RMN du proton des complexes para disubstitués, a été généralisée aux complexes dissymétriques méta et para disubstitués.

Les calculs effectués sur les données RMN du proton ont été étendus au ^{13}C . Bien que moins précis les résultats obtenus à partir de ce noyau sont en accord avec ceux provenant de l'étude du proton.

On constate que le substituant le plus donneur de la molécule est toujours préférentiellement éclipsé, cette configuration étant augmentée ou diminuée en fonction des effets électroniques ou stériques du deuxième substituant.

Il est à noter que dans l'orientation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ l'effet donneur du méthyle l'emporte légèrement sur l'effet attracteur du groupement carboterbutoxyde.



PARTIE II

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

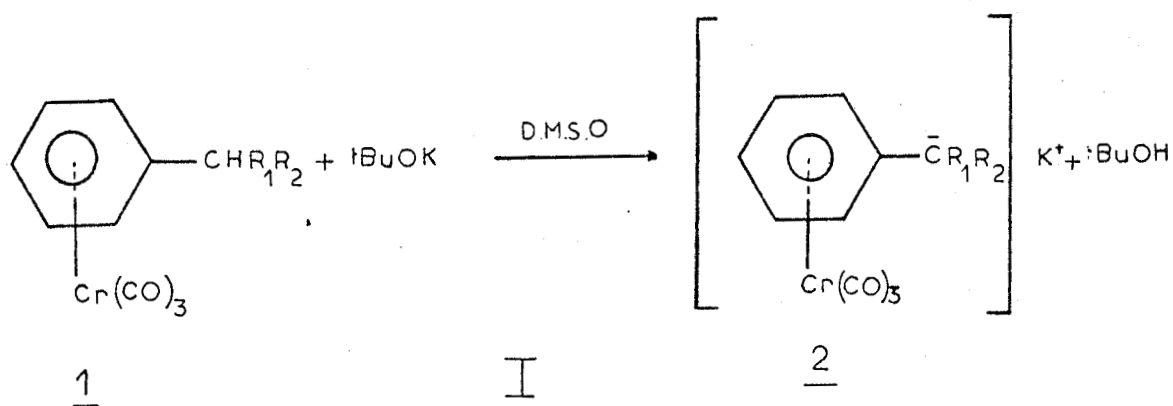
CONDENSATION DES ARENES

CHROME TRICARBONYLE

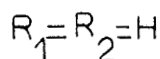
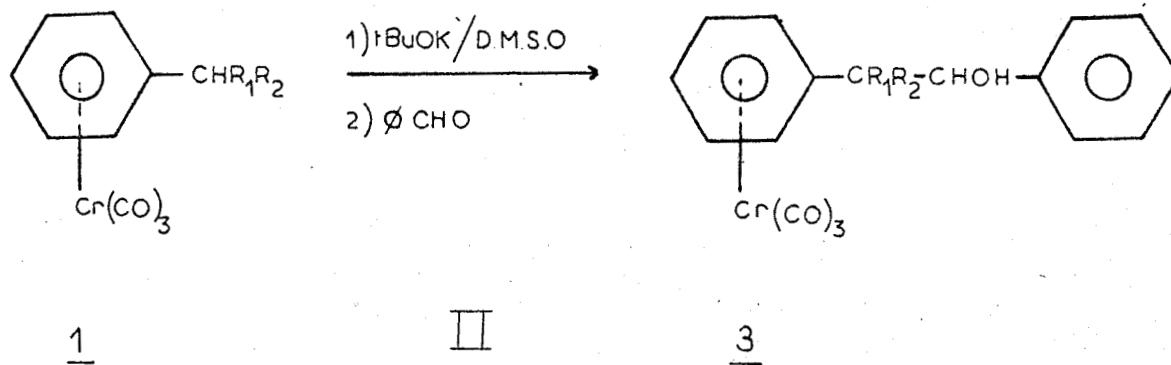
SUR DES DERIVES CARBONYLES

Récemment dans le laboratoire a été mis au point une réaction utilisant la capacité du chrome tricarbonyle à stabiliser le carbanion benzylique (32).

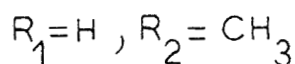
Les complexes de type 1 réagissent avec un équivalent de tertibutylate de potassium au sein du diméthylsulfoxyde pour former le carbanion benzylique 2 (équation I).



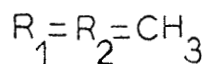
Ce carbanion est d'abord opposé à l'aldéhyde benzoïque (équation II) avec de bons résultats. Les rendements sont meilleurs lorsque les carbanions sont peu encombrés (32).



86 %



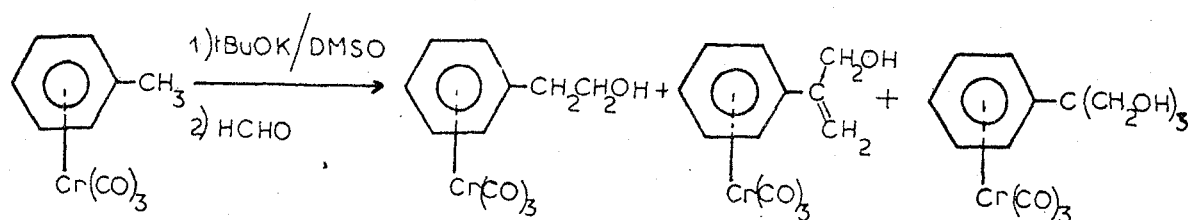
72 %



39 %

Le carbanion 2 est aussi condensé sur le formaldéhyde en donnant un mélange d'alcools. Leurs proportions dépendent de la quantité de formaldéhyde introduite. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque l'on utilise un excès de dérivé carbonylé.

Dans le cas du toluène chrome tricarbonyle (équation III) on observe les distributions suivantes :

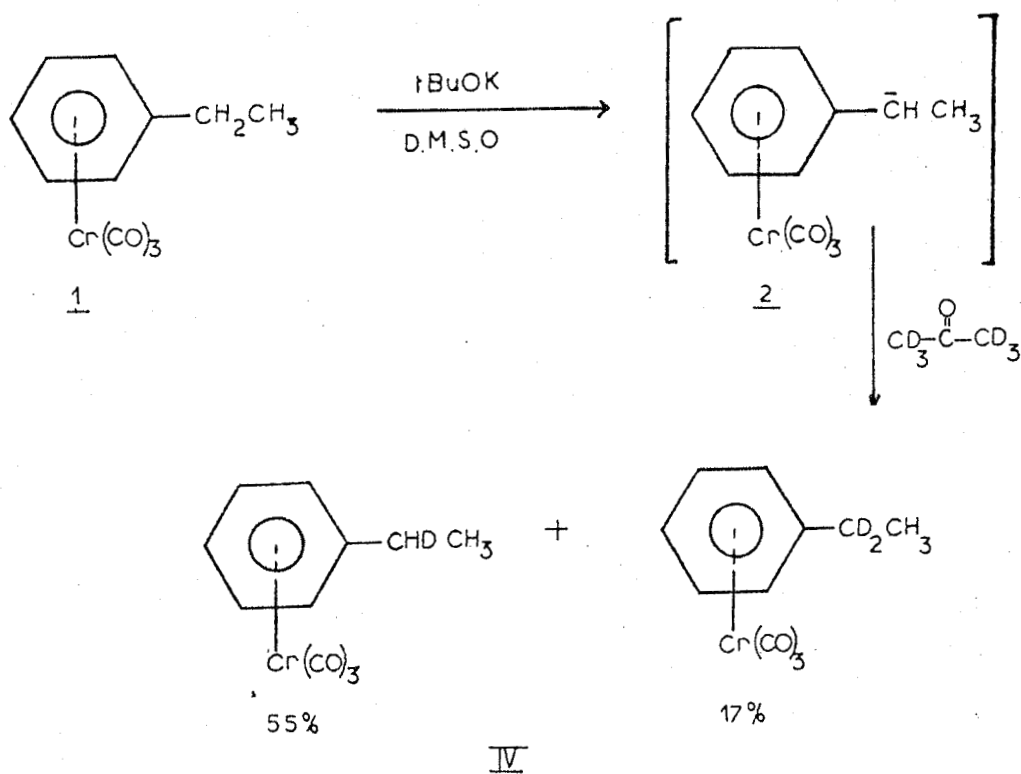


HCHO / Bct : 1	16%	0%	0%
HCHO / Bct : 2	7%	20%	5%

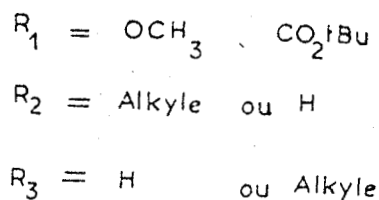
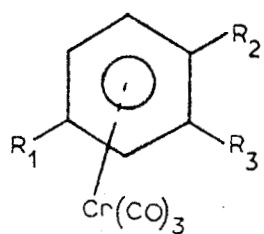
III

Il est intéressant de noter que la réaction de condensation est limitée aux dérivés carbonylés non énolisables. Elle échoue dans le cas du propanal, cyclohexanone, méthylvinylcétone, et même pour des cétones peu énolisables, telles que la cyclobutanone et l'acétophénone.

En effet, J. LEBIBI a pu mettre en évidence l'attaque de caractère basique du carbanion 2 sur le proton énolisable. Si l'on oppose l'acétone d_6 à ce carbanion, on obtient les éthylbenzène chrome tricarbonyle mono et dideutééré sans observer de produit de condensation (équation IV).



L'objet de notre travail est d'étudier l'influence de la substitution du cycle benzénique sur ce type de réaction. Les substituants seront les groupements méthoxy ou tertibutoxy carbonyle en méta ou para de groupements alkyles.



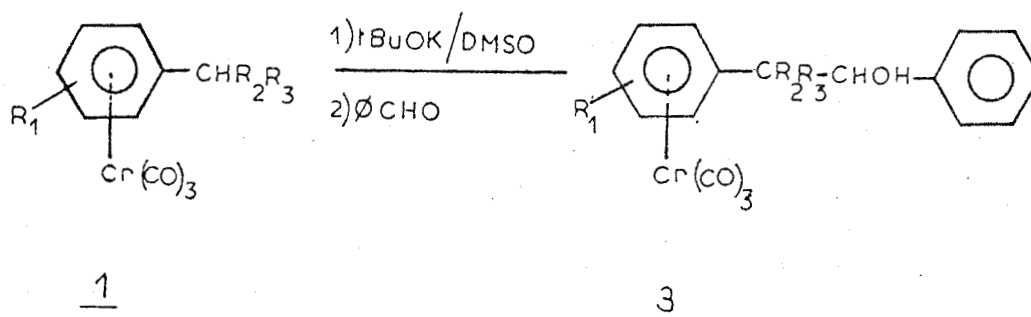
Une étude particulière sera consacrée à la réactivité de composés possédant deux groupements alkyles, afin de mettre en évidence la régiosélectivité de la réaction de condensation.

CHAPITRE I

COMPOSES MONOMETHYLES

I. ADDITION DU BENZALDEHYDE :

La réaction fournit les alcools 3



Les résultats sont résumés dans le **tableau 1** :

R ₁	R ₂	R ₃	Produits	Rdt %
m OMe	H	H	<u>3a</u>	51
p OMe	H	H	<u>3b</u>	10
m OMe	CH ₃	H	<u>3c</u>	36
p OMe	CH ₃	H	<u>3d</u>	0
m OMe	CH ₃	CH ₃	<u>3e</u>	traces
p OMe	CH ₃	CH ₃	<u>3f</u>	0
m CO ₂ tBu	H	H	<u>3k</u>	40
p CO ₂ tBu	H	H	<u>3l</u>	50
p CO ₂ tBu	CH ₃	H	<u>3m</u>	45



L'étude du tableau 1 met en évidence le rôle de l'encombrement stérique, sur le cours de la réaction. En effet le remplacement du groupement méthyle par un groupement isopropyle provoque une chute très sensible du rendement.

D'autre part, on constate l'effet activant d'un groupement méthoxy en position méta : le composé 1c fournit 36 % d'alcool 3c, par contre le méthoxy placé en para ne fournit pas l'alcool 3d.

L'inverse est observé avec un groupement tertibutoxycarbonyl, l'effet étant toutefois atténué : le composé 1k (méta) fournit 40 % d'alcool 3k alors que 1l (para) donne 50 % d'alcool 3l.

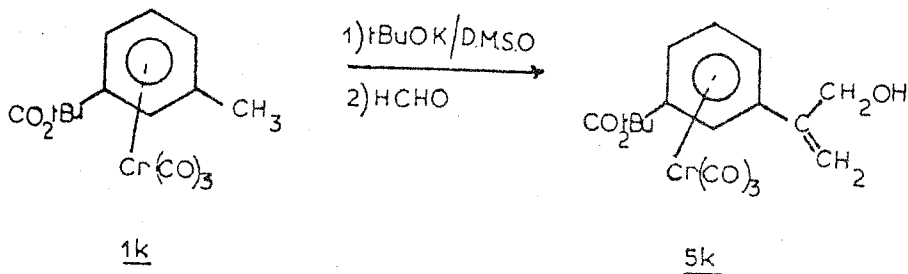
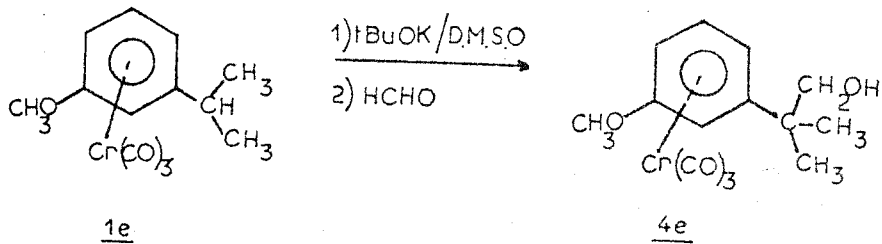
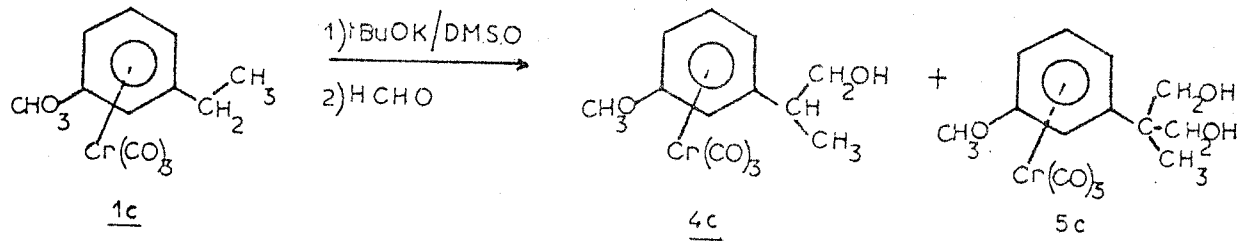
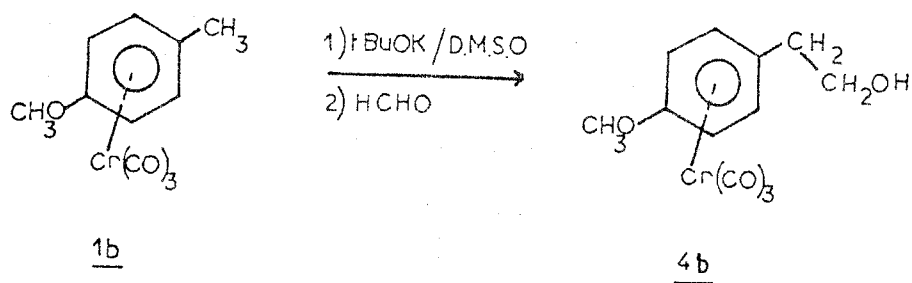
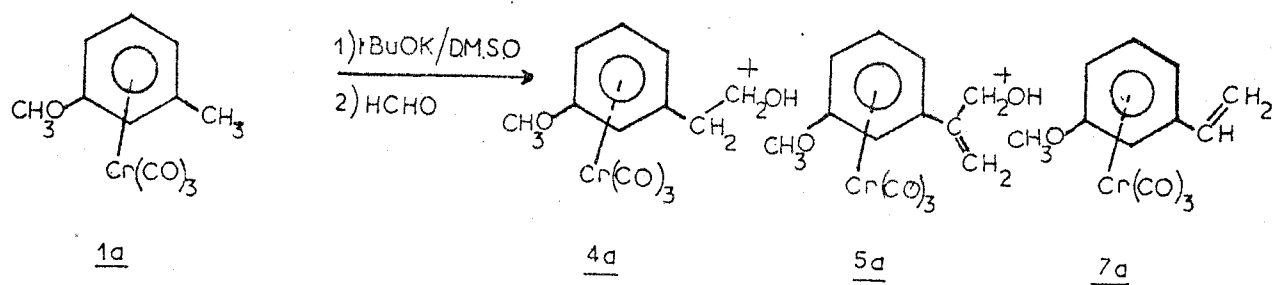
II. ADDITION DE FORMALDEHYDE :

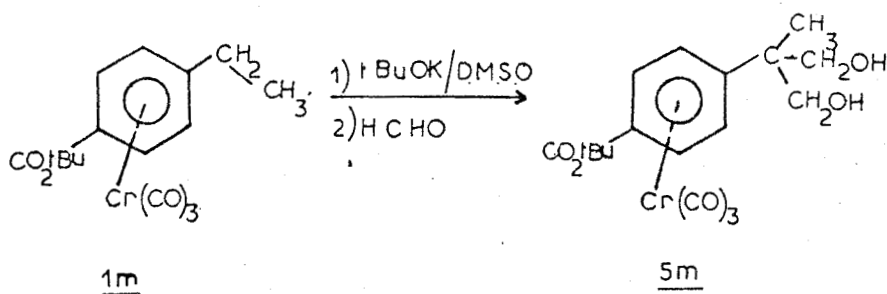
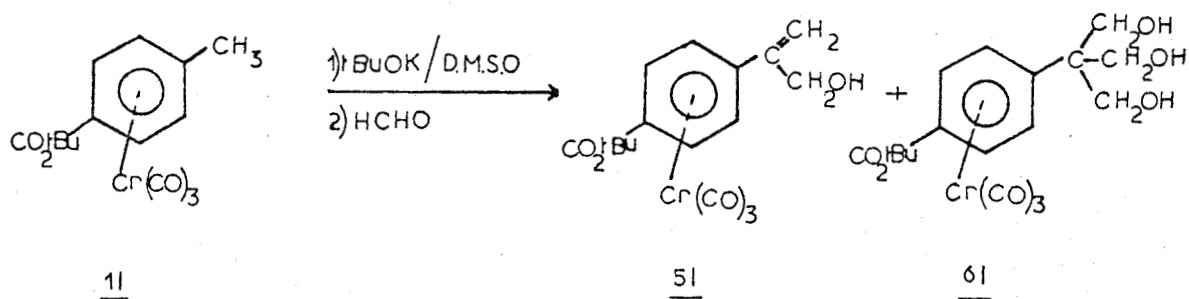
La réaction donne un mélange d'alcools 4, 5, 6. La distribution des produits obtenus dépend de la proportion des réactifs mis en présence.

Notons que le diol n'a jamais pu être isolé des produits de réaction des toluènes chrome tricarbonyl avec le formaldéhyde. Ces β glycols réagissent selon deux processus :

- * Fixation d'une nouvelle molécule de formaldéhyde pour donner le triol de type 6. Ce phénomène n'est observé que dans le cas du para méthyl benzoate de tertibutyle chrome tricarbonyl 1l.
- * Perte d'une molécule d'eau pour conduire aux alcools éthyléniques de type 5.

Ces résultats confirment les observations de J. LEBIBI (32) sur les complexes monosubstitués.





L'étude du tableau 2 confirme l'importance de la position, de la nature du deuxième substituant dans la réaction de condensation. En effet les composés para méthoxylés sont totalement inertes à l'action du formaldéhyde, alors que les dérivés méta méthoxylés fournissent les alcools attendus.

Au contraire les dérivés para substitués par le groupement tertibutoxy carbonyle deviennent plus réactifs que leurs homologues méta.

La condensation du formaldéhyde est moins sensible à l'encombrement stérique : le composé 1e fournit 65 % d'alcool 4e.

Tableau 2 :

BCT	HCHO/BCT (mole)	Alcool <u>4</u>	Alcool <u>5</u>	Alcool <u>6</u>	Ethylénique <u>7</u>
<u>1a</u>	1	34	8	0	14
	2	0	53	0	10
<u>1b</u>	1	Aucune		Réaction	
	2	10			
<u>1c</u>	1	20	10		
	2	12	52		
<u>1d</u>	1	Aucune		Réaction	
	2				
<u>1e</u>	2	65			
<u>1f</u>	2	Aucune		Réaction	
<u>1k</u>	2		20		
<u>1l</u>	2		15	25	
<u>1m</u>	2		50		



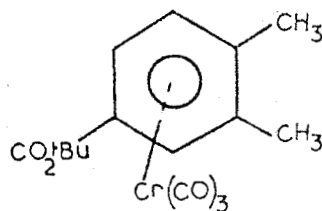
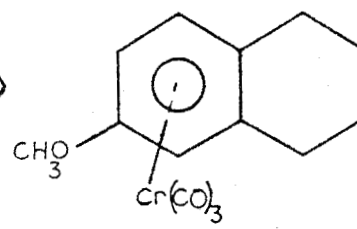
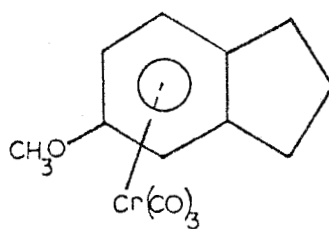
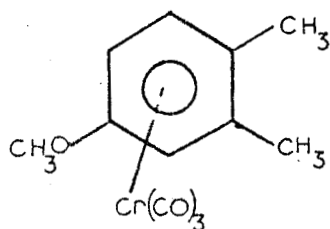
CHAPITRE II

COMPOSES DIMETHYLES

ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE DE LA REACTION DE CONDENSATION

Les résultats exposés au chapitre précédent nous ont incités à opposer les mêmes réactifs (benzaldéhyde, formaldéhyde) à des substrats ayant deux sites d'attaque potentiels, afin d'étudier le caractère régiosélectif ou non de ce type de réaction.

Les substrats sont les suivants :



A priori, l'addition de benzaldéhyde ou de formaldéhyde sur ces composés peut fournir trois types de produits suivant le site d'attaque du dérivé carboxylé : para et/ou méta par rapport au substituant méthoxy ou tertibutoxy carbonyle.

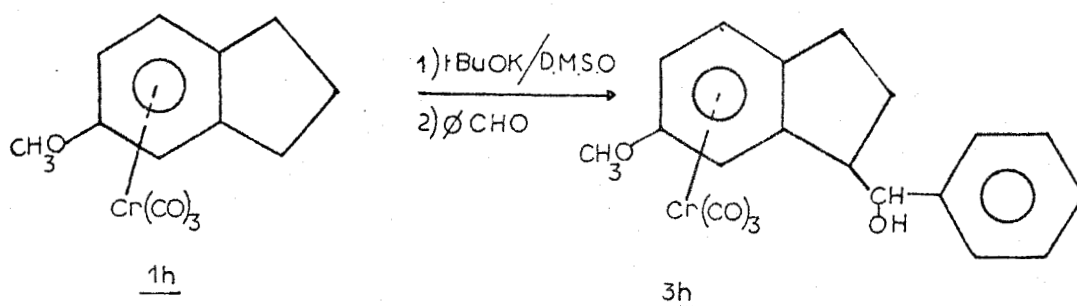
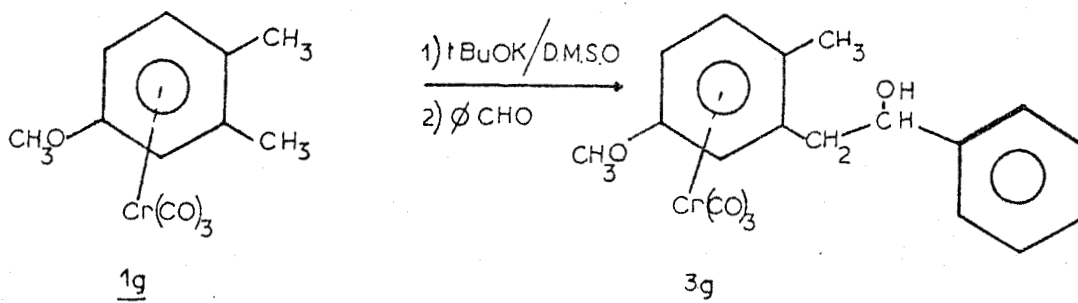
L'analyse en spectrométrie de masse a montré l'absence de produits de diaddition.

L'étude RMN ^1H et ^{13}C des produits de réaction des réactions de deutériation sélective et la synthèse univoque de quelques produits de réaction possible (voir chapitre suivant), ont permis d'établir que le siège de la condensation se situait en :

META d'un groupement méthoxy

PARA d'un groupement tertibutoxy carbonyle.

I. ADDITION DE BENZALDEHYDE :



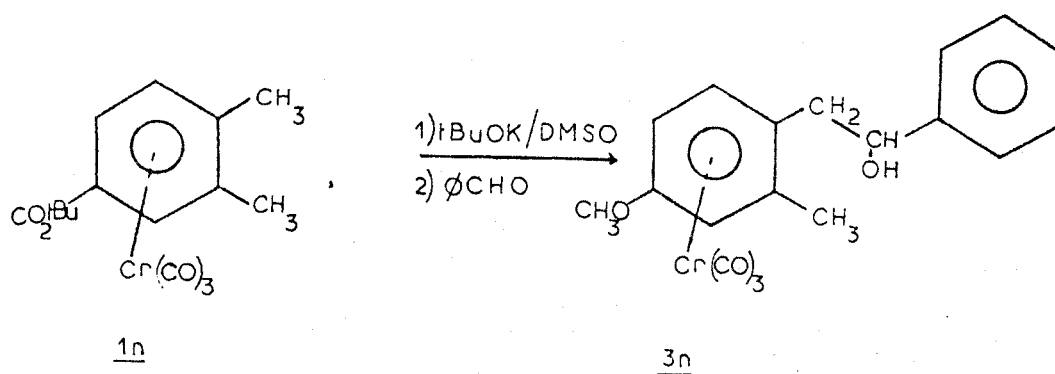
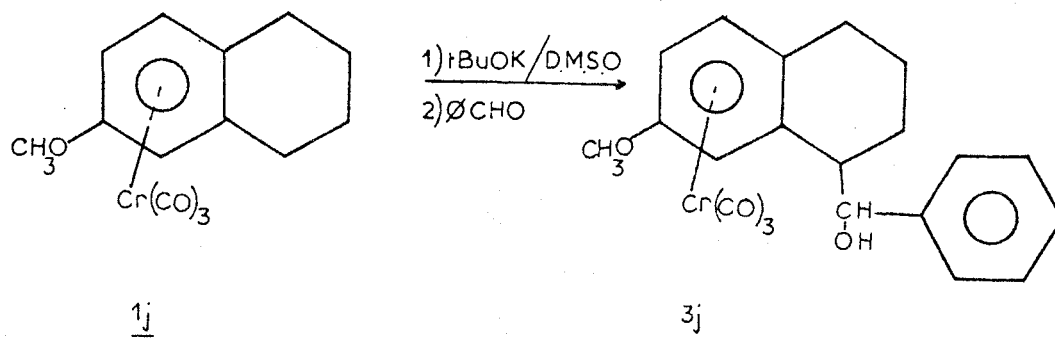
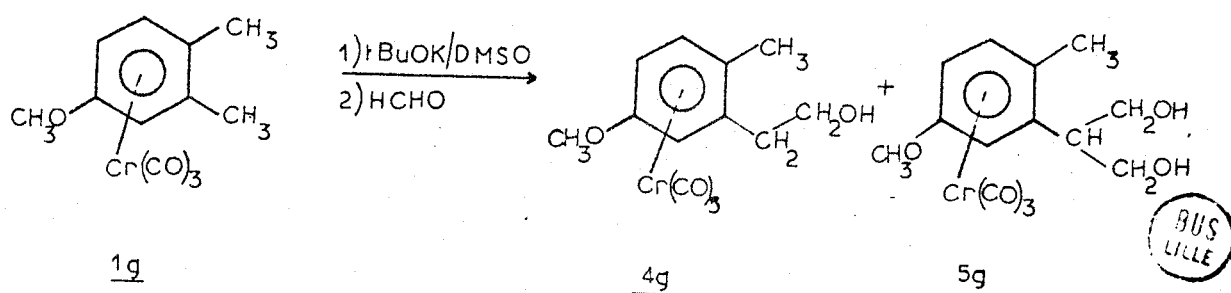
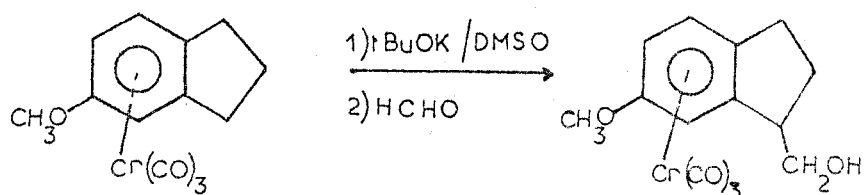


Tableau 3

Benchrotrène	<u>3g</u>	<u>3h</u>	<u>3j</u>	<u>3n</u>
Rdt %	40	50	15	51

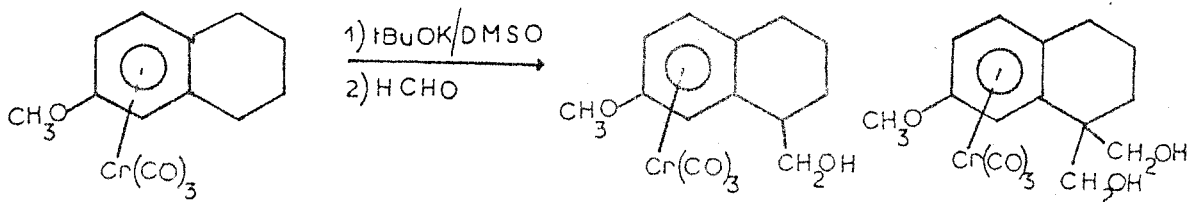
II. ADDITION DE FORMALDEHYDE





1h

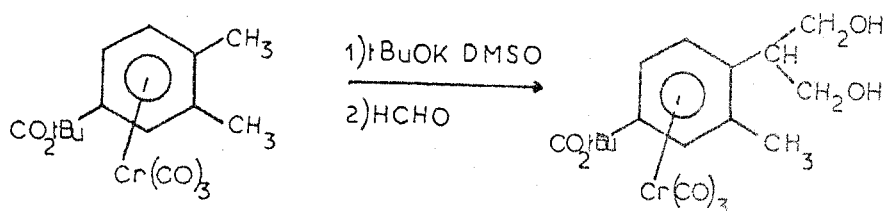
4h



1j

4j

5j



1n

5n

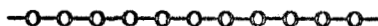
Tableau 4 :

BCT	HCHO/BCT (mole)	Alcool	
		<u>4</u>	<u>5</u>
<u>1g</u>	1	25	19
	2	8	53
<u>1h</u>	2	95	
<u>1j</u>	1	49	8
	2	45	22
<u>1n</u>	2		40



On constate une grande régiosélectivité de la réaction de condensation, que ce soit avec le benzaldéhyde ou le formaldéhyde.

On remarque que le méthoxy-6 tétrahydro 1,2,3,4 naphthalène chrome tricarbonyle 1j condense deux molécules de formaldéhyde, ce qui est une limitation du pouvoir régiosélectif du groupement chrome tricarbonyle.



CONCLUSION

La stabilisation des carbanions benzyliques par le greffon chrome tricarbonyle est une propriété importante des arènes chrome tricarbonyle. Au cours de ce travail, la condensation entre dérivés carbonylés et arènes chrome tricarbonyle, en présence de tBuOK a été étudiée.

Il a été mis en évidence l'importance de la position et de la nature des substituants.

La stabilisation du carbanion benzylique est accentuée par :

- * Un groupement méthoxy (donneur) en META
- * Un groupement tertibutoxy carbonyle (attracteur) en PARA

Ce qui a permis de montrer le caractère régiosélectif de la réaction de condensation, face à des substrats possédant deux sites potentiels.

L'effet de l'encombrement stérique sur le rendement de la condensation du benzaldéhyde a été confirmé.



PARTIE III

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

STRUCTURE DES PRODUITS DE REACTION

(BENZENES TRISUBSTITUES)

ETUDE R.M.N.

La structure des produits de réaction des anions 2g, h, j, n avec le formaldéhyde et le benzaldéhyde a été établie par analyse en RMN (^1H et ^{13}C). Les expériences de deutériation sélective et la synthèse d'échantillons authentiques nous ont permis de confirmer cette étude.

L'attribution des signaux en RMN ^{13}C est effectuée par incrémentation à partir de structures connues : elle ne présente aucune ambiguïté sauf dans de rares exceptions signalées dans les tableaux. Nous ne discuterons que des signaux caractéristiques ceux en particulier permettant d'élucider la structure des composés étudiés.

I. CONDENSATION DE 2g AVEC LES DERIVES CARBONYLES (Tableaux 1 et 4)

A. CD₃-CO-CD₃ - Deutériation sélective

Dans les conditions opératoires précédemment décrites (partie II), la réaction de 2 avec les dérivés carbonylés énolisables ne fournit pas de produit de condensation ; toutefois si la cétone est deutériée, on observe un échange isotopique partiel ou total sur le carbanion issu de 1. Cette réaction a été mise à profit pour déceler le site réactionnel dans les complexes 1.

Les signaux ¹H des méthyles des composés 1a et 1b résonnent respectivement à 2,26 ppm (méta) et 2,08 ppm (para) ; on peut s'attendre à retrouver le même ordre de déplacements chimiques dans le dérivé trisubstitué 1g, la position ortho des deux méthyles devant affecter sensiblement de la même façon la résonance de leur signal ; en fait, la perturbation est faible puisque l'on observe pour 1g :

2,25 ppm (méthyle méta par rapport au méthoxy)

2,05 ppm (méthyle para par rapport au méthoxy)

La réaction de 2g avec l'acétone-d₆ fournit essentiellement un dérivé monodeutérié comme le montre le spectre de masse ; l'intégration du spectre RMN ¹H et l'affaiblissement très net de l'intensité du signal résonnant à 2,25 ppm prouvent que le site réactionnel se situe en META du groupement méthoxy ; le signal à 19,2 ppm du spectre RMN ¹³C devient multiplet et correspond donc au carbone du méthyle situé en méta du groupement méthoxy ; le signal apparaissant à champ fort dans les spectres des produits 3, 4, 5 g est celui du carbone du méthyle en para du méthoxy (il résonne invariablement à 18,6 ppm dans les ligands 3', 4', 5' g).

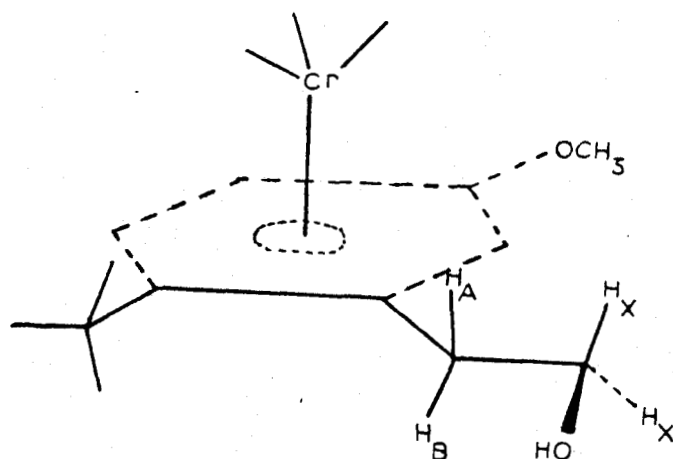
B. CH₂O

1) Produit de monocondensation 4g

Le spectre ¹H présente dans sa partie aliphatique les signaux suivants :

- * Un singulet élargi à 1,64 ppm (¹H, échangeable par D₂O) dû à la résonance du proton de l'hydroxyle.
- * Un singulet résonnant à 2,08 ppm (3H), valeur voisine de celle du méthyle en para du méthoxy dans 1g.
- * Un singulet à 3,68 ppm (3H) attribuable aux protons du groupement méthoxy.
- * Un singulet ayant une structure fine entre 2,3 et 3,0 ppm (2H) se simplifiant en un triplet centré à 2,85 ppm pour le ligand 4'g, et accompagné d'un massif centré à 3,9 ppm (2H), résolu en un triplet centré à 3,85 ppm pour 4'g.

La complexation du benzène par le chrome rend magnétiquement non équivalentes les deux zones de l'espace limitées par le plan du cycle aromatique. Tant que le substituant CH₂R du cycle benzénique tourne librement autour de la liaison Csp²-CH₂, on observera un signal unique pour les hydrogènes du méthylène, moyenne de deux écrans correspondant aux deux demi-espaces définis par le plan du cycle. La présence d'un méthyle en ortho du substituant CH₂R et d'un groupement R plus volumineux restreint la rotation autour de la liaison Csp²-Csp³ rendant les hydrogènes du méthylène magnétiquement non équivalents. La structure de 4g doit être voisine de celle de son conformère le plus stable où R s'écarte le plus possible du méthyle voisin et où l'angle formé par les protons benzyliques est bissecté par le plan du benzène de façon à minimiser les interactions avec le méthyle :



1 des 2 énantiomères de 4g

Le groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ apparait donc sous la forme d'un système ABX_2 pour le complexe A_2X_2 pour le ligand (comme pour le composé 4a).

La partie aromatique du spectre ^1H est aisément analysable : on peut en extraire le couplage ^3J ortho des protons 5 et 6 et le couplage ^4J méta des protons 2 et 6.

2) Produit polycondensé 5g

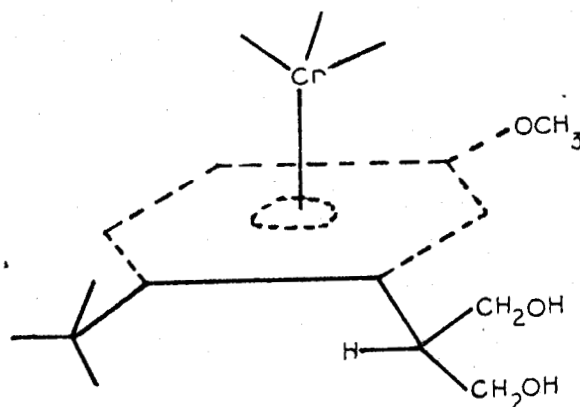
La partie $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ des spectres ^1H de 5g présente un multiplet centré vers 3ppm partiellement masqué par d'autres signaux pour le proton méthinique dont l'irradiation résout le multiplet centré vers 4 ppm en deux singulets d'égales intensités. Le système est du type $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ ou AB_2X (avec $J_{\text{AB}} = 0$) : les deux groupes hydroxyméthylènes sont magnétiquement non équivalents (ceci est confirmé en RMN ^{13}C) ; pour chaque groupe CH_2OH , les protons sont isochrones mais différemment couplés avec le proton méthinique.

Pour 5'g, les mêmes protons apparaissent sous forme d'un système $\text{A}_2\text{A}'_2\text{B}$ ou A_4B : en effet, le spectre ^{13}C montre que les deux groupes CH_2OH sont magnétiquement équivalents, les couplages, dans chaque groupe, des

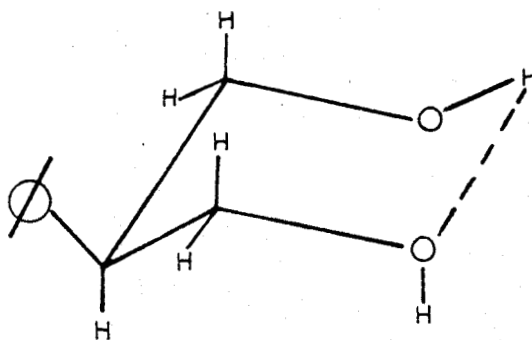
protons avec le -CH restant différents ; le déblindage de ce dernier (par rapport à sa résonance dans 5g) rend le système du 2° ordre.

On peut envisager que :

D'une part la non équivalence des deux groupes hydroxyméthylènes soit due à leur position différente par rapport au chrome, la rotation autour de la liaison Csp²-CH étant restreinte pour minimiser les répulsions entre le méthyle et les -CH₂OH :



D'autre part la chélation des hydroxyles donnerait une certaine rigidité au groupe -CH(CH₂OH)₂ en faisant apparaître une différence de couplage entre les 2 hydrogènes de chaque CH₂OH et le proton méthinique :



C. $\phi_{CH} = 0$

Le carbone porteur de l'hydroxyle est centre d'asymétrie dans la molécule. La diastéréoisomérisie observée dans le produit de réaction 3g (dédoublément des signaux dans les spectres ¹H et ¹³C) résulte du carbone

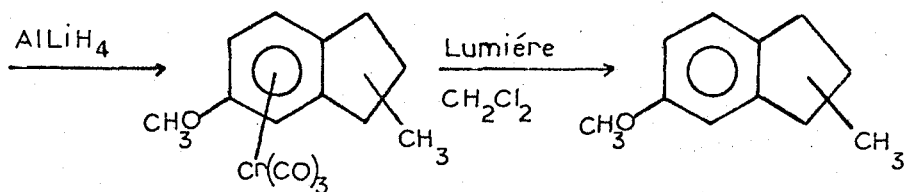
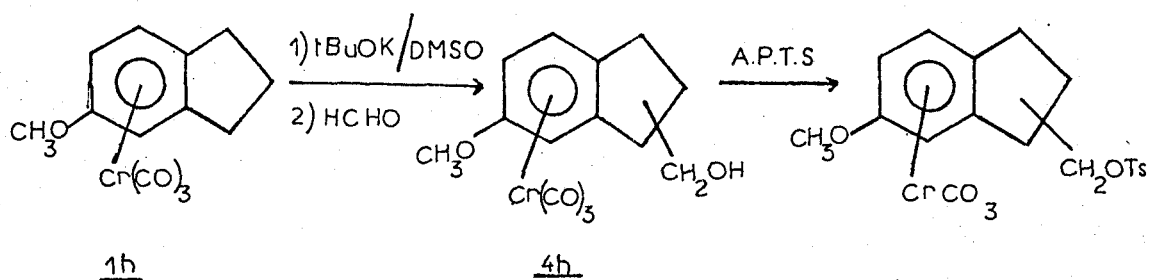
asymétrique et de la chiralité induite par la présence du chrome - (la séparation des isomères sur colonne de silice permet de relier les signaux d'une même structure) - La décomplexation de 3g fournit un mélange racémique.

II. CONDENSATION DE 2h AVEC LES DERIVES CARBONYLES (Tableaux 2 et 5)

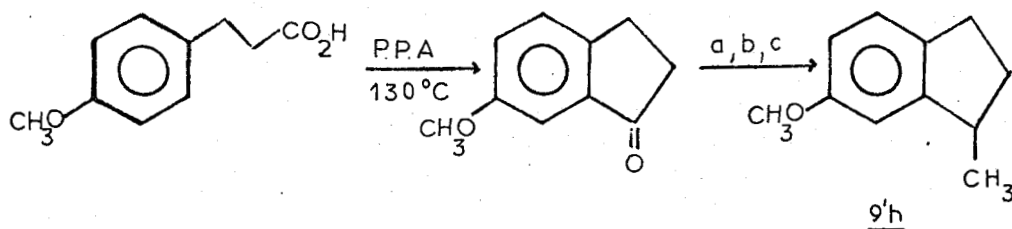
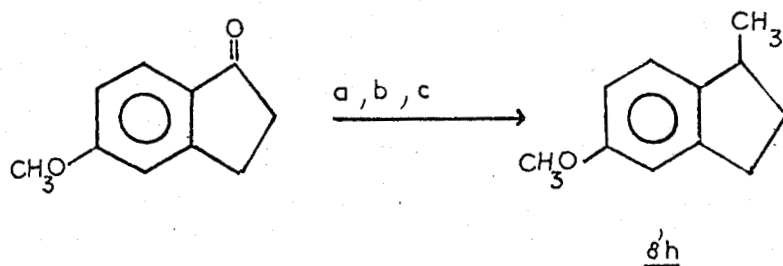
A. CH₂O

La position du site réactionnel a été établie de la façon suivante :

- * Le produit de réaction de 2h avec le formaldéhyde a été estérifié par l'A.P.T.S ; le tosylate est réduit par $AlLiH_4$ puis décomplexé, fournissant un méthyle indane :



- * La structure du produit obtenu a été comparée à celles des méthyl-1 méthoxy-5 indane 8'h et méthyl-1 méthoxy-6 indane 9'h obtenus par condensation de l'iodure de méthyle magnésium sur les indanones correspondantes, suivie d'une réduction :



a) CH_3MgI ; b) $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{H}_2, \text{Pd/C}, 50^\circ, 140 \text{ Atm}$

* Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont aisément différenciables : les signaux des carbones de jonction des deux cycles, C_{3a} et C_{7a} diffèrent dans les deux isomères ; le méthyle indane issu de 4h présente des spectres RMN identiques à ceux de 9'h, confirmant ainsi l'attaque préférentielle en META du groupement méthoxy.

* Les spectres de 4h, ne montrent aucun dédoublement de signaux, dénotant la présence d'un seul diastéréoisomère ceci confirme l'attaque exo par rapport au métal.

B. CHO

Le carbone asymétrique portant l'hydroxyle dédouble les énantiomères provenant des deux autres éléments d'asymétrie de la molécule (le métal et le deuxième carbone asymétrique C_1) en deux couples de diastéréoisomères pour 3h comme pour 3'h : les signaux pour ces deux composés apparaissent dédoublés dans les spectres de RMN ^1H et ^{13}C .

III. CONDENSATION DE 2j AVEC LES DERIVES CARBONYLES (Tableau 6)

Les observations sont d'une façon générale similaires à celles concernant 2h. Cependant la condensation de 2j avec le formaldéhyde fournit à côté du produit de monoréaction 4j, un composé disubstitué 5j ; la géométrie de 2h pourrait expliquer sa réactivité moindre et la perte de régiosélectivité de la condensation.

IV. CONDENSATION DE 2n AVEC LES DERIVES CARBONYLES (Tableaux 3 et 7)

A. CD₃COCD₃

Pour connaître le site réactionnel de la molécule 1n vis-à-vis des dérivés carbonylés, nous avons utilisé le même processus que pour 1g c'est à dire la deutériation de 2n.

Les déplacements chimiques des hydrogènes des deux méthyles sont très voisins pour 1n et identiques pour 1n' (le contraire est observé en RMN ¹³C). L'application de critères similaires à ceux utilisés pour 1g conduirait aux attributions suivantes :

1n δ CH₃ para % à MeO = 2,23 ppm
 δ CH₃ méta % à MeO = 2,20 ppm

puisque l'on observe :

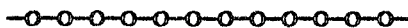
1l δ CH₃ para % à MeO = 2,25 ppm

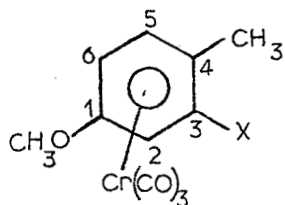
1k δ CH₃ méta % à MeO = 2,23 ppm

La réaction de 2n avec l'acétone d_6 fournit un composé où le signal RMN 1H à 2,23 ppm est absent, ce qui permettrait de conclure à la plus grande réactivité du site para par rapport au groupement tertiobutyloxy-carbonyle. Toutefois le très faible écart de fréquence de résonance entre les protons des méthyles de 1n ne permet pas de lever toute ambiguïté sur cette question.

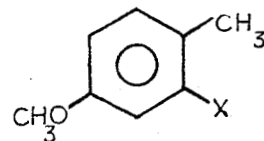
B. CH₂O et CH=O

La structure des composés 3n et 5n a été établie par comparaison avec celles de 3g et 5g respectivement. Les spectres ^{13}C permettent de conclure à une attaque sélective sur l'un des méthyles.





- 1g X=CH₃
3g X=CH₂CHOHϕ
4g X=CH₂CH₂OH
5g X=CH(CH₂OH)₂



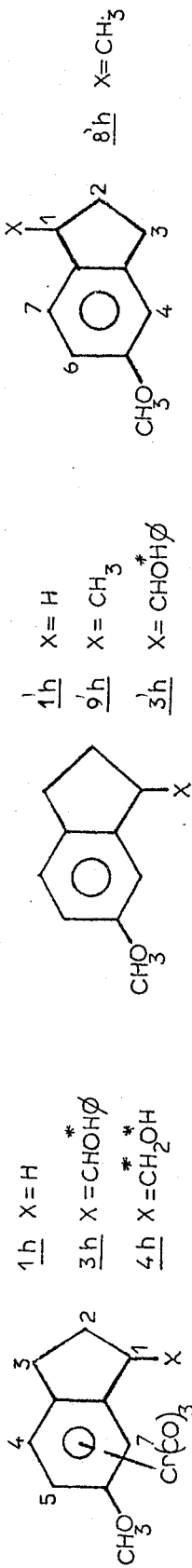
- 1'g X=CH₃
3'g X=CH₂CHOHϕ
4'g X=CH₂CH₂OH
5'g X=CH(CH₂OH)₂

	H ₂	H ₅	H ₆	CH ₃ O	CH ₃	X					
						OH	CH ₃	CH ₂	CH ₂ OH	CH	ϕ
<u>1g</u> (CDCl ₃)	5,10 (d)	5,51 (d)	5,03 (d de d) J _{5,6} =6,6 J _{2,6} =2,6	3,68 (s)	2,05 (s)		2,25 (s)				
<u>3g</u> (CDCl ₃)	5,12 (d)	5,44	5,07 (d de d) J _{5,6} =7,1 J _{2,6} =2,4	3,64 (s)	1,95 (s)	1,92 (s)		AB d'un ABX δ _A =3,07 δ _B =2,70 J _{AB} =14,1 J _{AX} =3,9 J _{BX} =8,7		X d'un ABX δ _X 4,90	7,34 (mc)
	5,00 - 5,50 (m)			3,58 (s)	1,92 (s)	1,92 (s)		AB d'un ABX 2,5-3,3 (m)		X d'un ABX 4,80-5,00 (m)	7,34 (mc)
<u>4g</u> (CDCl ₃)	5,20 (d)	5,48 (d)	5,07 (d de d) J _{5,6} =6,7 J _{2,6} =2,9	3,68 (s)	2,08 (s)	1,64 (s)		AB d'un ABX ₂ δ _A =2,57 δ _B =2,92 J _{AB} =14,7	X d'un ABX ₂ 3,8 - 4,0 (m centré à 3,09)		
<u>5g</u> (Acétone d ₆)	5,76 (d)	5,68 (d)	5,45 (d de d) J _{5,6} =7,1 J _{2,6} =2,3	3,70 (s)	2,14 (s)	*			AA'BB' d'un AA'BB'X 5,9-4,1 (m) δ _A =4,05 δ _B =3,92	X d'un AA'BB'X 2,9-3,3 (m)	
<u>1'g</u> (CDCl ₃)	6,70 (d)	7,02 (d)	6,64 (d de d) J _{5,6} =7,9	3,73 (s)	2,17 (s)		2,20 (s)				
<u>3'g</u> (CDCl ₃)	6,50 - 7,20 (m)			3,74 (s)	2,23 (s)	2,00 (s)		2,99 (d) J=6,6		4,89 (t)	7,35 (mc)
<u>4'g</u> (CDCl ₃)	6,76 (d)	*	6,69 (d de d)	3,78 (s)	2,26 (s)	1,55 (s)		2,86 (t) J=6,8	3,83 (t)		
<u>5'g</u> (Acétone d ₆)	6,81 (d)	7,10 (d)	6,68 (d de d) J _{5,6} =8,1 J _{2,6} =2,5	3,78 (s)	2,30 (s)	*			A ₂ A' ₂ d'un A ₂ A' ₂ B 3,80-4,20 (m)	B d'un A ₂ A' ₂ B 3,2-3,5 (m)	

* Signal masqué



Tableau 1 - RMN ¹H DES ANISOLES DISUBSTITUEES-3,4 1-5g et 1'-5'g

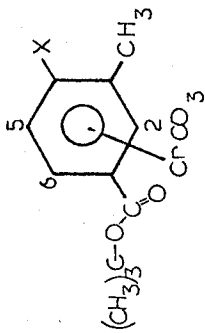


	H ₁	H ₃	H ₂	H ₄	H ₅	H ₇	CH ₃ O	φ	CH ₃	X	CH
$1h$ (CDCl ₃)	2,50 - 3,00 (m)		1,90-2,30 (m)	5,67 (d)	5,07 (d de d) J _{4,5} = 6,6 J _{5,7} = 2,2	5,21 (d)	3,69 (s)				
$3h$ (CDCl ₃)	3,20-3,80 (m) 6 à 3,24 et 3,32	1,80-2,60 (m)		5,62 (d) J _{4,5} = 5,4 et 5,54 (d) J _{4,5} = 5,8	4,97-5,14 (m)		3,45 (s) et 3,57 (s)	7,30(mc)			4,58-4,74 (m) 6 à 4,64 et 4,70
$4h$ (CDCl ₃)	3,03-3,28 (m)	1,80-2,90 (m)		5,67 (d)	5,09 (d de d) J _{4,5} = 6,7 J _{5,7} = 1,9		3,68 (s)				
$3'h$ (CDCl ₃)	3,30-3,60 (m)	1,80-2,30 (m)			6,40-7,20 (m)			7,35 (mc)			4,98 (d) J = 5,5 et 4,78 (d) J = 7,5
$1'h$ (CDCl ₃)	2,70-3,00 (m)		1,70-2,30 (m)	7,09 (d)	6,67 (d de d) J _{4,5} = 7,9 J _{5,7} = 2,7		3,72 (s)				
$9'h$ (CDCl ₃)	3,00-3,30 (m) 6 à 3,16	2,70-2,90(m)	1,40-1,80 (m) et 2,10-2,50 (m)	7,10 (d)	6,68 (d de d) J _{4,5} = 7,4 J _{5,7} = 2,4		3,79 (s)		1,27(d) J = 6,8		
$8'h$ (CDCl ₃)	2,95-3,25 (m) 6 à 3,11	2,70-2,80(m)	1,30-1,80 (m) et 2,0 -2,5 (m)	7,04 (d)	6,68 (d de d) J _{6,7} = 7,3 J _{4,6} = 2,4		3,72 (s)		1,23 (d) J = 5,6		
	H ₁	H ₃	H ₂	H ₇	H ₆	H ₄	CH ₃ O		CH ₃		

\neq La numérotation pour ces composés n'est pas conforme aux règles ; elle a été adoptée pour des raisons d'homogénéité
^{*} Signal masqué



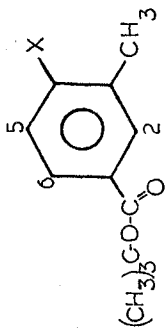
Tableau 2 - RMN ¹H DES INDANES DISUBSTITUÉS 1-4h, 1'h, 3'h, 8'h, 9'h



1n X = CH₃

3n X = CH₂CHOHϕ

5n X = CH(CH₂OH)₂



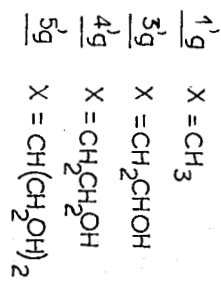
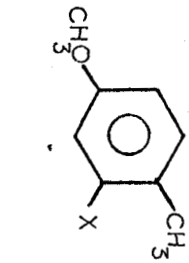
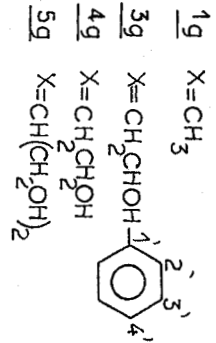
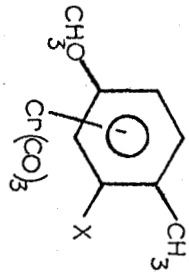
1n X = CH₃

3n X = CH₂CHOHϕ

	H ₂			H ₅	H ₆	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	X									
	6,00 (d)	5,22 (d)	5,94 (d de d) J _{5,6} = 6,4 J _{2,6} = 1,3					1,56 (s)	2,20 (s)	OH	CH ₃	CH ₂	CH ₂ OH	CH	ϕ		
<u>1n</u> (OCC ₃)						1,56 (s)	2,20 (s)										
<u>3n</u> (OCC ₃)	5,10 - 5,35 (m)	et 5,80 - 6,10 (m)				1,56 (s)	2,09 (s)			2,00 (s)		2,40 - 3,30 (m)			4,70 - 5,10 (m)		7,36 (mq)
<u>5n</u> (OCC ₃)		5,40 - 6,10 (mq)				1,57 (s)	2,28 (s)			2,40 (s)			3,60 - 4,40 (mcl)		2,70 - 3,30 (mc)		
<u>1'n</u> (OCC ₃)	7,78 (d)	7,13 (d)	7,72 (d de d) J _{5,6} = 8,2 J _{2,6} = 2,0			1,58 (s)	2,27 (s)			2,27 (s)							
<u>3'n</u> (OCC ₃)		7,00 - 7,80 (m)				1,58 (s)	2,28 (s)			2,15 (s)		3,05 (d) J = 6,6			4,39 (t)		7,31 (mc)

Tableau 3 - RMN ¹H DES BENOZATES DE TERTIOBUTYLE 1n, 3n, 5n, 1'n, 3'n, 5'n,

BUS
LILLE

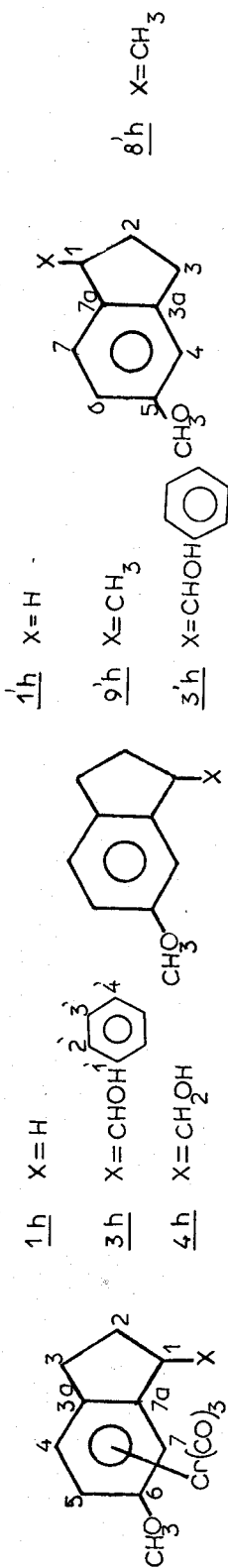


	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	CH ₃ O	CH ₃	X				CO
									CH ₃	CH ₂	CH	CH ₂ OH	
$\frac{1g}{(CDCl_3)}$	142,1	81,7	109,4	100,6	96,7	76,5	55,6	18,0	19,2				233,9
$\frac{3g}{(CDCl_3)}$	141,9	81,0 et 81,8	108,6 et 109,1	100,9 et 101,7	96,9 et 96,7	*	55,6	18,0 et 18,2	42,1 et 42,9	*		1', 143,2 2', 128,7 et 126,0 3', 128,8 4', 128,2	233,7 et 233,8
$\frac{4g}{(CDCl_3)}$	142,1	81,3	109,9	101,0	96,7	77,1	55,7	18,1	35,9	44,7	62,3		233,8
$\frac{5g}{(Acétone d_6)}$	142,1	84,3	116,3	104,2	96,7	79,0	56,3	18,5			63,0 et 64,4		235,4
$\frac{1'g}{(CDCl_3)}$	157,9	115,6	137,6	128,4	130,4	110,9	55,0	18,7	19,9				
$\frac{3'g}{(CDCl_3)}$	157,8	115,8	137,4	128,8	131,2	112,0	55,2	18,6	43,6	74,4		1', 144,0 2', 125,8 3', 128,4 4', 127,9	
$\frac{4'g}{(CDCl_3)}$	157,9	115,6	137,7	128,5	131,2	111,7	55,3	18,6	36,7		62,6		
$\frac{5'g}{(Acétone d_6)}$	157,9	113,2	138,2	128,6	131,3	110,9	55,3	18,6		37,2	64,5		

* Signaux masqués par CDCl₃



Tableau 4 - RMN ¹³C DES ANISOLES DISUBSTITUÉS-3,4 1-5g et 1'-5'g



	C ₁	C ₂	C ₃	C _{3a}	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C _{7a}	CH ₃ O	X				CO
											CH ₃	CH ₂ OH	CHOH	φ	
$\underline{1h}$ # (CDCl ₃)	31,9	24,1	31,0	107,9	91,7	75,7	143,1	77,8	116,8	55,7					234,0
$\underline{3h}$ (CDCl ₃)	51,6 et 52,0	26,7 et 28,0	29,6 et 30,0	108,6	91,4 et 91,6	*	**	79,1	115,1 et 115,8	55,5 et 55,6	*			111,1 126,5 127,0 128,3 128,4 128,6	233,7 233,9
$\underline{4h}$	46,8	27,0	29,8	108,0	91,7	76,2	142,9	78,4	116,7	55,8	65,9				233,8
$\underline{3'h}$ (CDCl ₃)	52,3 et 52,9	27,0 et 29,5	29,5 et 30,4	136,9 et 137,3	125,0	109,8 et 111,1	158,4	113,3	144,3 et 145,9	55,3 et 55,4			75,8 et 77,7	111,1 142,9 143,3 126,6 128,3 127,5 127,6	
$\underline{1'h}$ # (CDCl ₃)	33,3	26,0	32,0	135,9	124,7	110,0	156,8	112,0	145,5	55,1					
$\underline{9'h}$ (CDCl ₃)	39,6	35,3	30,6	135,8	124,7	109,0	156,7	111,7	150,4	55,4	19,8				
$\underline{8'h}$ (CDCl ₃)	38,6	35,1	31,6	140,9	123,6	109,9	156,6	111,9	145,3	55,3	20,2				
C ₁		C ₂	C ₃	C _{7a}	C ₇	C ₆	C ₅	C ₄	C _{3a}	CH ₃ O	CH ₃				

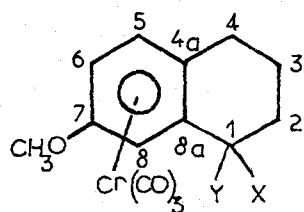
La numérotation pour ces composés n'est pas conforme aux règles ; elle a été adoptée pour des raisons d'homogénéité.

* 76,1 et 76,7

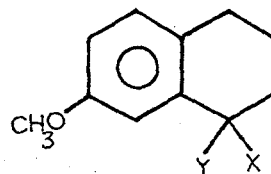
** 141,7 et 142,3

13
Tableau 5 - RMN C DES INDANES DISUBSTITUÉS $\underline{1-4h}$, $\underline{1'h}$, $\underline{3'h}$, $\underline{8'h}$, $\underline{9'h}$





	X	Y
<u>1j</u>	H	H
<u>3j</u>	CHOH ϕ	H
<u>4j</u>	CH ₂ OH	H
<u>5j</u>	CH ₂ OH	CH ₂ OH



	X	Y
<u>1'j</u>	H	H
<u>4'j</u>	CH ₂ OH	H

	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄	c _{4a}	c ₅	c ₆	c ₇	c ₈	c _{8a}	CH ₃ O	CH ₂ OH	CO
<u>1g</u> #	28,5	21,9	22,2	27,6	102,7	95,5	78,5	142,1	78,5	111,0	55,6		234,1
<u>4j</u> (CDCl ₃)	39,6	24,9	19,9	27,9	103,6	95,7	77,6	142,1	79,0	111,7	55,7	67,3	234,0
<u>5j</u> (CDCl ₃)	41,6	30,9	18,2	27,5	106,4	91,8	80,6	139,0	82,7	113,8	56,1	69,3 et 69,5	234,1
<u>1'j</u> # * (CDCl ₃)	29,7	23,2	23,5	28,5	129,7	129,0	111,6	157,2	113,5	137,8	55,0		
<u>4'j</u> (CDCl ₃)	40,7	25,3	20,1	28,0	130,1	130,1	112,2	157,6	113,7	137,8	55,3	67,2	

La numérotation pour ces composés n'est pas conforme aux règles ; elle a été adoptée de cette façon pour des raisons d'homogénéité.

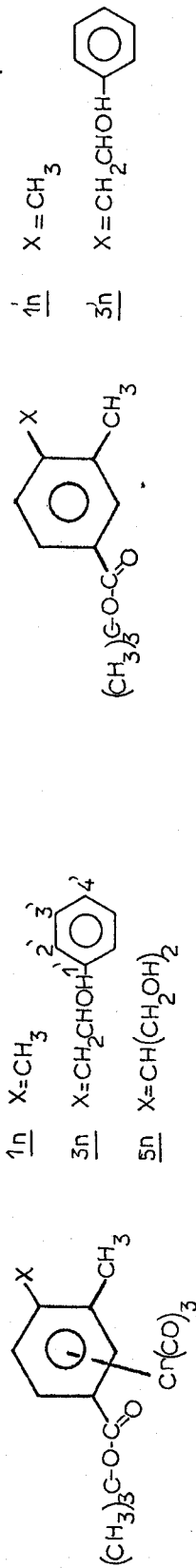
* C.E. BROWNE, P.H. RUEHLE, T.K. DOBBS et E.J. EISENBRAUN, Org. Magn. Resonance, 1979, 12 (10), 553.

La pureté du composé 3j n'a pas permis une attribution non ambiguë de tous les signaux. On distingue (CDCl₃)

43,3 et 53,6 (c₁) ; 55,5 (CH₃O) ; 94,8 et 95,5 (c₅) ; 103,5 et 104,6 (c_{4a}) ; 111,3 et 112,0 (c_{8a}) ; 126,4 et 126,6 (c₂¹) ; 127,9 (c₄¹) ; 128,5 et 128,8 (c₂²) ; 233,7 et 233,9 (CO).

Tableau 6 - RMN ¹³C DES TETRALINES DUSUBSTITUES 1-5j et 1'-5'j





	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Me ₃ C	-C-O O	X					CO		
											CH ₃	CH ₂	CH	CH ₂ OH	φ			
$\underline{1n}$ (CDCl ₃)	91,3	96,4	105,3	109,5	93,5	92,7	18,8	28,0	82,6	164,4	18,8							
$\underline{3n}$ (CDCl ₃)	*	*	106,7	108,6 et 108,9	*	*	18,7 et 19,0	28,0	82,8	164,5	41,5 et 42,3	74,3 et 74,9			1' 143,0 2' 125,6 et 125,9 3' 128,7 4' 128,3			232,0
$\underline{5n}$ (CDCl ₃)	**	**	107,4	111,4	**	**	19,3	28,0	83,1	164,7			42,5	64,9 et 65,4				232,1
$\underline{1'n}$ (CDCl ₃)	129,7	130,5	136,3	141,4	129,5	127,0	19,6 ou 19,8	28,2	80,5	165,9	19,6 ou 19,8							
$\underline{3'n}$ (CDCl ₃)	131,3	130,3 ***	136,9	141,3	128,5 ***	127,0	19,6	28,3	80,8	165,9	43,2	74,5			1' 143,9 2' 125,8 3' 128,5 4' 127,7			

* signaux à 92,0|93,0|93,9|95,8 ppm

** signaux à 91,2|92,1|94,0|94,1 ppm

*** attributions pouvant être inversées

Tableau 7 - RMN ¹³C DES BENZOATES DE TERTIOBTYLE DISUBSTITUES $\underline{1-5n}$ et $\underline{1'-5'n}$



PARTIE EXPERIMENTALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le **Service Central de Microanalyses** du **C.N.R.S.**

Les spectres Infra Rouge ont été obtenus à l'aide d'un appareil **BECKMANN** modèle **IR 4210**.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés sur un appareil **BRUKER WP 60 et WP 80**, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadripolaire **RIBER 10-10** par introduction directe.

Les points de fusion ont été pris à l'aide d'un appareil **METTLER FP1** ou au banc **KOFLER** pour les points de fusion instantanée.

La composition des mélanges réactionnels est déterminée par chromatographie sur couche mince de gel de silice **60F₂₅₄ MERCK**. La visualisation est faite au moyen de la lumière U.V.

Les abréviations suivantes sont utilisées dans les spectres.

IR : (TF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; f = faible).

RMN: (s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet ; m = multiplet).

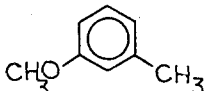
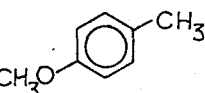
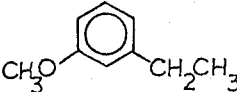
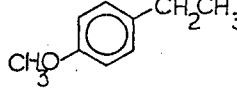
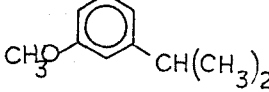
CHAPITRE I

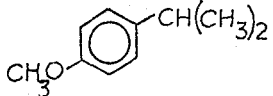
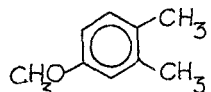
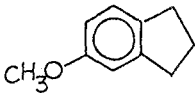
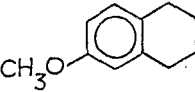
MATIERES PREMIERES

I. PREPARATION DES DERIVES METHOXYLES :

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un agitateur, on introduit 4,4 g de soude, 40 ml d'eau et 10^{-1} mole de phénol. Le mélange est agité, puis refroidi dans un bain de glace.

Puis on y ajoute 15 g de sulfate de méthyle goutte à goutte durant 30 mn en agitant fortement. La température est maintenue à 100° C pendant 2 h. Après extraction le produit est isolé par distillation sous vide.

Produits	Rendement	Point d'ébullition
 <u>1a</u>	65%	$75-78^{\circ}$ C sous 13mmHg
 <u>1b</u>	60 %	174° C sous 750mmHg
 <u>1c</u>	65 %	90° C sous 20mmHg
 <u>1d</u>	80 %	92° C sous 25mmHg
 <u>1e</u>	90 %	97° C sous 30mmHg

 CH_3O	$\underline{1f}$	85 %	98° C sous 18mmHg
 CH_3O	$\underline{1g}$	57 %	100-105° C sous 20mmHg
 CH_3O	$\underline{1h}$	86 %	110° C sous 15mmHg
 CH_3O	$\underline{1j}$	60 %	90-95° C sous 1mmHg

II. PREPARATION DES ESTERS TERBUTYLIQUES :

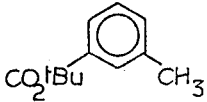
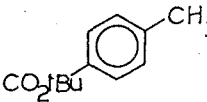
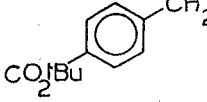
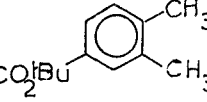
A. Préparation du chlorure d'acide.

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant ascendant (avec gardes de CaCl_2), d'une ampoule à brome, d'un agitateur. On introduit 10^{-2} mole d'acide, $5,5 \cdot 10^{-2}$ mole de SOCl_2 . Le mélange est maintenu à 80° C durant 2 h. Après évaporation du chlorure de thionyle, le chlorure d'acide est distillé sous vide.

B. Préparation de l'ester.

Dans un ballon de 100 ml comportant un réfrigérant ascendant, une ampoule à brome et un agitateur, on introduit 50 ml de ter-butanol, puis $3,5 \cdot 10^{-2}$ mole de n butyl lithium. Le chlorure d'acide ($3,5 \cdot 10^{-2}$ mole) en solution dans l'éther est ensuite ajouté et le mélange est abandonné 1 h à température

ambiante. La preparation est terminée par addition de 100 ml d'éther et plusieurs lavages avec une solution saturée en NaCl. Après extraction, l'ester pur est obtenu par distillation sous vide.

Produits	Rendement	Point d'ébullition
 <chem>CC(=O)OC(C)(C)C1=CC=C(C)C=C1</chem> 1k	63 %	83-84° C sous 2mmHg
 <chem>CC(=O)OC(C)(C)C1=CC=C(C)C=C1</chem> 1l	70 %	86-88° C sous 2mmHg
 <chem>CC(=O)OC(C)(C)C1=CC=C(CC)C=C1</chem> 1m	69 %	98-100° C sous 0,5mmHg
 <chem>CC(=O)OC(C)(C)C1=C(C)C=C(C)C1=CC=C1</chem> 1n	67 %	100° C sous 0,5mmHg

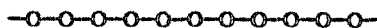
III. PREPARATIONS DES COMPLEXES :

La complexation s'effectue sous azote dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à air (33). On chauffe à reflux de solvant 2,2 g de chrome hexacarbonyle en présence d'un léger excès d'hydrocarbure aromatique dans 15 ml d'éther dibutylique et 3 ml de THF sec. Le temps de chauffage est d'environ 65 h. Après refroidissement le chrome hexacarbonyle non transformé est séparé par filtration. On élimine l'hydrocarbure aromatique en excès par évaporation sous vide ou par séparation sur colonne de gel de silice.

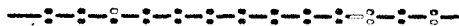
Tous les complexes ont été recristallisés dans l'hexane :

Arènes - Cr(CO) ₃	Rendements	Point de Fusion
Méthyl-3 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1a</u>	87 %	76° C
Méthyl-4 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1b</u>	64 %	53° C
Ethyl-3 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1c</u>	69 %	62-63° C
Ethyl-3 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1d</u>	60 %	46-47° C
Isopropyl-3 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1e</u>	60 %	huile
Isopropyl-4 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1f</u>	85 %	56° C
Diméthyl-3-4 méthoxy benzène Cr(CO) ₃ <u>1g</u>	50 %	92-94° C
Méthoxy-5 indane Cr(CO) ₃ <u>1h</u>	89 %	84° C
Méthoxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène Cr(CO) ₃ <u>1j</u>	73 %	77° C
m Méthyl benzoate de tertiobutyl Cr(CO) ₃ <u>1k</u>	70 %	77-78° C
p Méthyl benzoate de tertiobutyl Cr(CO) ₃ <u>1l</u>	82 %	68-69° C
p Ethyl benzoate de tertiobutyl Cr(CO) ₃ <u>1m</u>	50 %	huile
m-p Diméthyl benzoate de tertiobutyl Cr(CO) ₃ <u>1n</u>	67 %	78° C

765
LILLE



CHAPITRE II



COMPOSES MONOMETHYLES

CONDENSATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE SUR LE BENZALDEHYDE

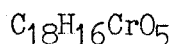
Mode opératoire (32).

Dans un ballon de 20 ml, on introduit $10^{-3},3 \cdot 10^{-3}$ mole de complexe, puis un équivalent de tertibutylate de potassium, ainsi que 5 ml de diméthyl sulfoxyde préalablement distillé et stocké sur tamis moléculaire (4Å). Au bout de quelques minutes d'agitation la solution devient rouge. Après 15 à 20 mn, on ajoute un léger excès d'aldéhyde benzoïque, le temps de réaction varie en fonction du complexe utilisé (1 h à 2 h). La solution obtenue est ensuite hydrolysée et neutralisée par HCl (0,1 N). On extrait par 3 x 30 ml d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées, séchées et évaporées. La composition du résidu jaune est déterminée par chromatographie sur couche mince de gel de silice, puis on sépare les différents constituants sur colonne de gel de silice en éluant par des mélanges des solvants appropriés. Toutes les réactions ont été menées à température ambiante.

Remarque : Dans le cas des esters tertibutyliques complexés le tBuOK qui saponifie l'ester est remplacé par le triton B.

I. REACTION DU METHYL-3 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1a SUR LE BENZALDEHYDE :

(Méthyl-3 benzène chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol 3a



$$M = 364$$

La réaction est effectuée en 1h30 avec 0,78 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de 1a. Après séparation du mélange réactionnel sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25).

On récupère 0,18 g de 1a et 0,42 g de 3a solide cristallisé jaune.

Rdt : 51 %.

F : 108° C.

Analyse	: Cal. % :	C : 59,34	H : 4,40
	Tr. % :	59,03	4,35

IR : 3180 (f) $\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$
1968, 1876 $\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$

RMN (CDCl_3): 7,33 ppm (C_6H_5) ; 4,65-5,6 ppm ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$) ; 3,64 ppm (OMe) ;
2,76 ppm ($-\text{CH}_2-$, d, $J = 6\text{Hz}$) ; 2,26 ppm (O-H).

Masse : 364 (M^+ , 0,2) ; 280 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 6,1) ; 228 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$, 1,9) ;
122 (100) ; 107 (38,9) ; 77 (23) ; 52 (Cr^+ , 7,1).

Remarque : Il a été décelé en masse quelques traces du produit de déshydratation.

II. REACTION DU METHYL-4 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1b SUR LE BENZALDEHYDE

(Méthoxy-4 benzène chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol 3b :

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$ $M = 364$

On utilise 0,78 g de complexe 1b temps de réaction 1h30. Après séparation (éluant : hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25). On obtient 0,24 g de 1b et 0,05 g de 3b qui reste malgré plusieurs purifications à l'état d'huile jaune.

Rdt : 10 %

IR : 3600 ν OH cm^{-1}
1980, 1910 ν CO cm^{-1}

RMN(CDCl_3) : 7,4 ppm (C_6H_5) ; 5-5,72 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$, m) ; 4,8 ppm (CH, multiplet se transforme en t par addition de D_2O) ; 3,7 ppm (O-CH_3 , s) ; 2,61 ($\text{-CH}_2\text{-}$, d, $J=6\text{Hz}$) ; 2,06 ppm (OH, d, $J=3\text{Hz}$).

Masse : 364 (M^+ , 1,6) ; 280 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 30,9) ; 262 (6,6) ; 122 (100) ; 121 (66) ; 77 (22) ; 52 (Cr^+ , 19,1).

III. REACTION DE L'ETHYL-3 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1c SUR LE BENZALDEHYDE

(Méthoxy-3 benzène chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 propanol 3c :

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$ M = 378

La réaction est menée pendant 1h30 sur 550 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de 1c. Après séparation (éluant : hexane 0,5, benzène 0,25, éther 0,25). On récupère 250 mg de 1c et 150 mg de 3c sous forme d'une huile jaune.

Rdt : 36 %

Analyse	: Calc. %	C : 60,04	H : 4,77
	Tr. %	59,98	5,04

IR : 3584 (F) ν OH cm^{-1}
1968 (F), 1868 (F) ν CO cm^{-1}

RMN (CDCl_3) : 7,3 ppm (C_6H_5 , s) ; 5,75-4,52 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr,CH-O}$, m) ; 3,62 ppm (OCH_3 , m) ; 2,84 ppm (-CH , m) ; 1,20 ppm (CH_3 , d, $J=6\text{Hz}$).

Masse : 378 (M^+ , 0,1) ; 294 ($M^+ - 3CO$, 0,9) ; 242 ($M^+ - 3CO - Cr$, 0,4) ;
136 (100) ; 121 (24) ; 77 (12,8) ; 52 (Cr^+ , 4,5).

Remarque : Il a été décelé en masse des traces du produit de déshydratation.

IV. REACTION DU m-METHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1k SUR LE BENZALDEHYDE

(Tertiobutoxycarbonyl)-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol 3k :

$C_{22}H_{22}CrO_6$ M = 434

La réaction est réalisée avec 330 mg (10^{-3} mole) de 1k en 1h30 mais en employant le triton B comme base. Après traitement et séparation habituels, on récupère 150 mg de 1k et 100 mg d'alcool 3k sous forme d'une huile qui n'a pu être recristallisée.

Rdt : 40 %

IR : 3424 (F) ν_{OH} cm^{-1}
1972 (F), 1920 (f), 1992 (F) ν_{CO} cm^{-1}
1712 (F) ν_{CO} ester cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : 7,33 ppm (C_6H_5 , s) ; 6,05-5,1 ppm ($C_6H_5 - Cr -$) ; 4,85 ppm (-CH, m se transforme en t par addition de D_2O) ; 2,71 ppm (- CH_2- , d, J=6Hz) ; 2,39 ppm (OH, d, J= 2,5Hz) ; 1,54 ppm (tBu, s).

Masse : 434 (M^+ , 2,7) ; 350 ($M^+ - 3CO$, 7,4) ; 294 (27, 1) ; 242 (0,6) ; 136 (34,6) ; 119 (22,4) ; 56 (100) ; 52 (Cr^+ , 76,5).

V. REACTION DU p METHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 11
SUR LE BENZALDEHYDE

(Tertiobutoxycarbonyl)-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol
31 :

$C_{22}H_{22}CrO_6$ M = 434

La réaction s'effectue sur 330 mg (10^{-3} mole) de 11 en 1h30 (base triton B).Après traitement et séparation, on isole 100 ml de 11 et 120 mg de 31.

Rdt : 50 %

Analyse : Calc. % C : 60,88 H : 5,07
 : Tr. % 62,56 5,41

IR : 3432 (F) large ν_{OH} cm^{-1}
 1980 (F), 1908 (F) ν_{CO} cm^{-1}
 1716 (F) ν_{CO} ester cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : 7,33 ppm (C_6H_5 , s) ; 5,0-6,15 ppm (C_6H_5-Cr , m) ; 4,91 ppm
(CH-, m se transforme en t J=6Hz par addition de D_2O) ;
2,78 ppm (- CH_2 -, d, J=6Hz) ; 2,16 ppm (OH, s) ; 1,54 ppm
(tBu, s).

Masse : 434 (M^+ , 5,2) ; 350 (M^+-3CO , 17,4) ; 294 ($M^+-3CO-tBu$,
81,9) 276, (5,3) ; 192 (31,5) ; 136 (96,3) ; 107 (98,7) ;
91 (56,6) ; 77 (57,8) ; 57 (75,4) ; 52 (100).

Remarque : On isole un peu d'ester méthylique formé par transestérification du méthanol, solvant du triton B.

VI. REACTION DU p ETHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1m SUR LE BENZALDEHYDE

(Tertiobutoxycarbonyl)-4 phényl chrome tricarbonyle -2 pényl-1 propanol3m :

$C_{23}H_{24}CrO_6$

M = 448

Réaction effectuée sur 340 mg (10^{-3} mole) en 1h30 le triton B servant de base. On isole 50 mg de complexe 1m et 170 mg d'alcool 3m.

Rdt : 45 %

F : 104-106° C

Analyse	: Calc. %	C : 61,60	H : 5,36
	Tr. %	60,16	5,24

IR : 3500 (F) large ν OH cm^{-1}
1972 (F) ; 1908 (f) ; 1888 (F) ν CO cm^{-1}
1688 (F) ν CO ester cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : 7,25 ppm (C_6H_5 , s) ; 4,57-6,17 ppm ($C_6H_4-Cr + CHO$, m) ;
2,82 ppm (-CH-, m) ; 2,25 ppm (OH, s) ; 1,54 ppm (tBu, s) ;
1,19 ppm (CH_3 , d, $J=7Hz$).

Masse : 448 (M^+ , 0,6) ; 364 (M^+-3CO , 2,1) ; 308 ($M^+-3CO-tBu$ 7,8) ;
150 (100) ; 77 (48,8) ; 57 (33) ; 52 (Cr^+ , 11,7).

CONDENSATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE SUR LE FORMALDEHYDE

Mode opératoire (32).

En raison de la faible solubilité dans le diméthylsulfoxyde du

polyoxyméthylène, il est introduit dans le ballon en même temps que le complexe. La quantité du dérivé carbonylé n'est pas constante : elle peut varier de 1 à 2. Le traitement final est semblable à celui décrit précédemment.

I. REACTION DU METHYL-3 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1a SUR LE FORMALDEYDE :

1) 1 Equivalent de dérivé carbonylé :

La réaction s'effectue sur 260 mg de complexe 1a (10^{-3} mole) et 35 mg de formaldéhyde en 1h.

Après traitement le mélange réactionnel est séparé sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25).

Le complexe du méthoxy-3 styrène 7a passe en même temps que le complexe 1a, il est mis en évidence par spectrométrie de masse et par RMN.

Rdt : 10 % (14 %)

La fraction suivante est difficilement éluée, il faut utiliser l'éther pour sortir l'alcool 4a souillé d'un peu d'alcool éthylique 5a (6 %).

(Méthoxy-3 phényl)-2 éthanol chrome tricarbonyle 4a

$C_{12}H_{12}CrO_5$

M = 288

La fraction contenant 4a est évaporée, on obtient un résidu huileux jaune de masse 73 mg.

Rdt : 34 %

IR (CCl₄) : 3620 (F) ν OH cm⁻¹
1960 (F), 1875 (F) ν CO cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 4,8-5,2 ppm (C₆H₅-Cr, massif) ; 3,89 ppm (CH₂O-, t, 5,8Hz);
3,72 ppm (OCH₃, s) ; 2,66 ppm (-CH₂-, t, J=5,8Hz).

2) 2 Equivalents de formaldéhyde :

La réaction est menée en 1h sur 520 mg de 1a ($2 \cdot 10^{-3}$ mole et 140 mg de formaldéhyde. Le mélange réactionnel après traitement est séparé sur colonne de gel de silice.

L'éluant : hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25 permet d'isoler 1a en mélange avec un peu de 7a 8 % (composition déterminée par RMN).

Le composé suivant est élué à l'éther, on obtient 270 mg de 5a.

(Méthoxy-3 phényl)-2 propène-2 ol-1 chrome tricarbonyle 5a

C₁₃H₁₂CrO₅ M = 300

Rdt : 53 %

F : 80-81° C

IR : 3256 (F) large ν OH cm⁻¹
3100 (F), ν C-H cm⁻¹
1934 (F), 1888 (f), 1864 (F) ν CO cm⁻¹
1456 (F), 928 (f) ν CH dans =CH₂ cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 5,72-5,00 ppm (C₆H₅-Cr + C=CH₂) ; 4,44 ppm ; (CH₂O, d, J=2,4 Hz) ; 3,75 ppm (OCH₃, s) ; 1,72 ppm (OH, t, J=2,4Hz).

Masse : 300 (M⁺, 3,1) ; 244 (M⁺-2CO, 1,1) ; 216 (M⁺-3CO, 13) ; 164 (M⁺-3CO-Cr, 7,2).

2,84 ($M^+ - 16$, 7) ; 228 ($M^+ - 2CO - 16$, 6,1) ; 200 ($M^+ - 3CO - 16,32$) ; 148 ($M^+ - 3CO - Cr - 16$, 63,2) ; 91 (15,1) ; 52 (Cr^+ , 100).

II. REACTION DU METHYL-4 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1b SUR LE FORMALDEHYDE :

(Méthoxy-4 phényl)-2 éthanol chrome tricarbonyle 4b

$C_{12}H_{12}CrO_5$

$M = 288$

La réaction s'effectue sur 260 mg de 1b et 140 mg de formaldéhyde en 1h.

Après traitement, la séparation sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, benzène 0,25, éther 0,25), isole 150 mg de 1b.

Il faut ensuite éluer à l'éther pour récupérer 30 mg de 4b sous forme d'une huile.

Rdt : 10 %

IR : 3480 (f) $\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$
1966 (F), 1992 (F) $\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 5,64-5,15 ppm (C_6H_4 Cr, A_2B_2) ; 3,79 ppm (CH_2O , t, $J=6,1\text{Hz}$) ; 3,70 ppm (OCH_3 , s) ; 2,49 ppm ($-CH_2$, t, $J=6,1\text{Hz}$) ; 2,00 ppm ($-OH$, s).

Masse : 288 (M^+ , 17,9) ; 232 ($M^+ - 2CO$, 3,2) ; 204 ($M^+ - 3CO$, 59,6) ; 152 ($M^+ - 3CO - CR$, 20,3) ; 121 (100) ; 52 (Cr^+ , 45,4).

III. REACTION DE L'ETHYL-3 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1c SUR LE FORMALDEHYDE :

1) 1 Equivalent du formaldéhyde :

La Réaction est effectuée sur 550 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de 1c et 70 mg de formaldéhyde en 1h30. Après traitement, l'éluion du mélange réactionnel par le mélange (hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25) fournit dans l'ordre 1c (130 mg) ; 4c ; 5c reste sur la colonne il est élué par l'éther.

a) (méthoxy-3 phényl)-2 propanol chrome tricarbonyle 4c



La fraction contenant 4c est évaporée. Le résidu huileux est purifié par passage sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, éther 0,5), on récupère 100 mg d'une huile jaune.

Rdt : 20 %

IR (KBr) : 3616 (F) large $\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$
3456 (F) large $\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$
1972 (F), 1900 (F), 1880 (f) $\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$

RMN ($CDCl_3$) : 4,82-5,68 ppm (C_6H_4-Cr , massif) ; 3,83 ppm (CH_2-O , m) ;
3,72 ppm (OCH_3 , s) ; 2,73 ppm ($-CH$, m) ; 1,73 ppm (O-H) ;
1,30 ppm (CH_3 , d, $J=6\text{Hz}$).

Masse : 302 (M^+ 2,1) ; 218 (M^+-3CO , 24,1) ; 200 ($M^+-3CO-H_2O$, 4,4) ;
166 ($M^+-Cr-3CO$, 31,9) ; 148 ($M^+-Cr-3CO-H_2O$, 13,6) ; 135
(100) ; 91 (22,7) ; 52 (Cr^+ , 24,7).

b) (Méthoxy-3 phényl)-2 hydroxyméthyl-2 propanol chrome tricarbonyle 5c



La fraction contenant 5c est évaporée, on obtient 50 mg (8 %) d'une huile qui cristallise hors solvant.

Rdt : 10 %

F : 62° C

Analyse : Calc. % C : 50,70 H : 4,82
 Tr. % 50,92 H : 4,68

IR (CHCl₃) : 3360 (F) large ν_{OH} cm⁻¹
 1960 (F), 186, (F) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 5,08-5,75 ppm (C₆H₄, m) ; 3,84 ppm (CH₂-O, s) ; 3,72 ppm (OCH₃, s) ; 3,25 ppm (OH, s) ; 1,26 ppm (CH₃, s).

Masse : 332 (M⁺, 0,6) ; 248 (M⁺-3CO, 27,9) ; 200 (22,5) ; 148 (100) ; 135 (37,7) ; 52 (Cr⁺, 18,4).

2) 2 Equivalents de formaldéhyde :

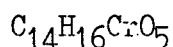
La réaction s'effectue sur 280 mg (10⁻³ mole) de 1c et 70 mg de formaldéhyde en 1h30.

Après traitement nous obtenons les mêmes alcools dans des proportions différentes :

4c : 12 %
5c : 52 %

IV. REACTION DE L'ISOPROPYLE-3 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1e
SUR LE FORMALDEHYDE

(Méthoxy-3 phényl)-2 méthyl-2 propanol chrome tricarbonyle 4e



$$M = 316$$

La réaction est menée sur 290 mg de 1e et 70 mg de formaldéhyde en 4h. Après traitement, l'élution du mélange réactionnel par l'hexane 0,5, éther 0,25, benzène 0,25 fournit 50 mg de 1e, l'alcool 4e est élué à l'éther, on en isole 170 mg sous forme d'une huile.

Rdt : 65 %

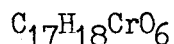
IR (CHCl₃) : 3592 (F), 3400 (F) large ν OH cm⁻¹
1950 (F), 1856 (F) ν CO cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 5,00-5,65 ppm (C₆H₄-Cr, m) ; 3,72 ppm (OCH₃, s) ; 3,51 ppm (-CH₂-O, s) ; 2 ppm (OH, s) ; 1,31 ppm (-CH₃, s).

masse : 316 (M⁺, 12,4) ; 260 (M⁺-2CO, 2) ; 232 (M⁺-3CO, 100) ; 180 (M⁺-Cr-3CO, 17,3) ; 149 (96,4) ; 52 (57,1).

V. REACTION DU m METHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1k SUR
LE FORMALDEHYDE :

(Tertiobutoxycarbonyle)-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 propène-2 ol-1 5k



$$M = 370$$

La réaction est effectuée sur 330 mg (10⁻³ mole) de 1k et 70 mg de dérivé carbonylé durant 1h30.

Le traitement et l'élution sur colonne de gel de silice (hexane 0,5 éther 0,25 benzène 0,25) donnent successivement 60 mg de 1k, 60 mg de

5k sous forme d'une huile qui n'a pu être recristallisée.

Rdt : 20 %

IR (CHCl₃) : 3600 (f), 3496 (f) ν_{OH} cm⁻¹
1984 (TF), 1920 (TF) ν_{CO} cm⁻¹
1708 (F) ν_{CO} ester cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 5,00-6,50 ppm (C₆H₅-Cr + =CH₂) ; 4,40 ppm (-CH₂-O, s) ;
2,00 ppm (OH, s) ; 1,18 ppm (tBu, s).

Masse : 370 (M⁺ 3,1) ; 354 (M⁺-16, 3,3) ; 286 (M⁺-3CO, 6,4) ; 298
(M⁺-2CO-16, 2,8) ; 270 (M⁺-3CO-16, 6,5) ; 234 (M⁺-Cr-3CO,
13,9) ; 230 (M⁺-3CO-tBu, 14,2) ; 214 (M⁺-3CO-16-tBu,
27,1) ; 218 (M⁺-Cr-3CO-16,10,6) ; 178 (92,5) ; 91 (38,1) ;
57 (100) ; 52(Cr⁺, 66,9).

VI. REACTION DU p METHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 11 SUR LE FORMALDEHYDE :

Le mélange de 330 mg (10⁻³ mole) de 11 et 70 mg de formaldéhyde est agité durant 1h. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, benzène 0,25, éther 0,25) donnent 51 le complexe 61 nécessite un lavage à l'éther pour sortir de la colonne.

a) (Tertiobutoxycarbonyle-4) phényl chrome tricarbonyle -2 propène-2
ol-1 51

C₁₇H₁₈CrO₆ M = 370

La fraction 51 est évaporée, le résidu huileux obtenu (60 mg) n'a pu être recristallisé.

Rdt : 15 %

IR (CHCl₃) : 3600 (f), 3448 (f) ν OH cm⁻¹
1980 (TF), 1908 (TF) ν CO cm⁻¹
1700 (F) ν CO ester cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : 5,50-6,25 ppm (C₆H₄-Cr + C=CH₂) ; 4,40 ppm (CH₂O, s) ;
1,92 ppm (OH, s) ; 1,57 ppm (tBu, s).

Masse : 370 (M⁺ 5,6) ; 354 (M⁺-16, 6) ; 286 (M⁺-3CO 11,2) ; 298
(M⁺-2CO-16, 6,4) ; 270 (M⁺-3CO-16, 12,8) ; 230 (M⁺-3CO-
tBu, 13,6) ; 218 (M⁺-Cr-3CO-16, 5,8) ; 214 (M⁺-3CO-16-
tBu, 62,9) ; 52 (100).

b) Hydroxyméthyl-2 (tertiobutoxycarbonyle-4) phényl chrome-
tricarbonyle -2 propène-2 ol-1 61

C₁₈H₂₂CrO₈ M = 418

La fraction 61 est évaporée, le résidu huileux, purifié sur colonne de gel de silice (éluant : éther) donne 110 mg de 61 qui cristallise rapidement.

Rdt : 25 %

F : 134-136° C

Analyse : Calc. % C : 52,3 H : 5,30
Tr. % 54,4 5,35

IR (KBr) : 3300 (F) ν OH cm⁻¹
1950 (F), 1900 (f), 1884 (F) ν CO cm⁻¹
1708 (F) ν CO ester cm⁻¹

RMN (Acétone d₆) : 5,90-6,37 ppm (C₆H₄-Cr A₂B₂) ; 3,92 ppm (CH₂O, s) ;
2,84 ppm (OH, s) ; 1,58 ppm (tBu, s).

Masse : 418 (M⁺, 0,1) ; 362 (M⁺-2CO, 0,1) ; 334 (M⁺-3CO-tBu,
10) ; 80 (72) ; 52 (Cr⁺, 100).

VII. REACTION DU p ETHYL BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1m SUR LE FORMALDEHYDE :

Hydroxy méthyl-2 (tertiobutoxycarbonyle-4) phényl chrome tricarbonyle -2 propanol-1 5m

$C_{18}H_{22}CrO_7$

M = 402

La réaction est effectuée sur 340 mg (10^{-3} mole) de 1m et 70 mg de dérivé carbonylé. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice fournissent successivement 10 mg de 1m et 200 mg d'alcool 5m.

Rdt : 50 %

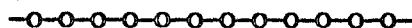
F : 124° C

Analyse	: Calc. %	C : 53,73	H : 5,47
	Tr. %	54,02	5,80

IR ($CHCl_3$) : 3400 (f) ν OH cm^{-1}
1984 (F), 1908 (F) ν CO cm^{-1}
1704 (F), ν CO ester cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$): 5,45-6,00 ppm (C_6H_4-Cr) ; 3,82 ppm (CH_2O , s) ; 2,60 ppm (OH, s) ; 1,57 ppm (tBu, s) ; 1,23 ppm ($-CH_3$, s).

Masse : 402 (M^+ , 2,8) ; 346 (M^+-2CO et/ou M^+-tBu , 4,6) ; 3,18 (M^+-3CO et/ou $M^+-tBu-CO$, 21,9) ; 290 ($M^+-tBu-2CO$, 3,4) ; 262 ($M^+-tBu-3CO$, 63,9) ; 91 (26) ; 57 (45,2) ; 56 (10) ; 52 (Cr^+ , 100)



CHAPITRE III

COMPOSES DIMETHYLES

CONDENSATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE SUR LE BENZALDEHYDE

I. REACTION DU DIMETHYL-3-4 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1g SUR LE BENZALDEHYDE :

(Méthyl-2 méthoxy-3 benzène chrome tricarbonyle)-2 phényl-1
éthanol 3g.



La réaction est menée sur 820 mg ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de 1g en 1h30. Après séparation (éluant habituel), on isole 400 mg de 1g et 240 mg d'alcool 3g sous forme d'une huile qui n'a pu être cristallisée.

Rdt : 40 %

Analyse	: Calc. %	C : 60,04	H : 4,77
	Tr. %	61,30	4,90

IR : 3400 (F) ν OH cm^{-1}
1968 (F), 1892 (F), 1860 (F) ν CO cm^{-1}

Masse : 378 (M^+ , 4,2) ; 294 (M^+-3CO , 18,9) ; 136 (61,1) ; 121 (46,6) ; 77 (73,4) ; 52 (36,9).

II. REACTION DU METHOXY-5 INDANE CHROME TRICARBONYLE 1h SUR LE BENZALDEHYDE:

(Méthoxy-6 indane chrome tricarbonyle)-1 phényl-1 méthanol 3h



La réaction s'effectue sur 290 mg de 1h en 1h30. Après séparation (éluant habituel), on isole 50 mg de 1h et 160 mg d'alcool 3h sous forme d'une huile qui n'a pu être recristallisée.

Rdt : 50 %

Analyse	: Calc. %	C : 61,51	H: 4,6
	Tr. %	62,90	4,84

IR : 3432 (F) ν OH cm^{-1}
1960 (F), 1898 (F), 1868 (F) ν CO cm^{-1}

Masse : 390 (M^+ , 4,1) ; 306 ($M^+ - 3\text{CO}$, 49,6) ; 288 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$, 3,2) ;
254 ($M^+ - \text{Cr} - 3\text{CO}$, 2,5) ; 148 (41,5) ; 147 (29,1) ; 136
(45,1) ; 119 (100).

III. REACTION DU METHOXY-6 TETRAHYDRO 1,2,3,4 NAPHTALENE CHROME TRICARBONYLE 1J SUR LE BENZALDEHYDE :

(Méthoxy-7 tétrahydro 1,2,3,4 naphthalène chrome tricarbonyle)-1 phényl-1 méthanol 3j



La réaction est effectuée sur 600 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de 1j en 1h. Après traitement habituel et séparation sur colonne de gel de silice, on isole 180 mg de 1j et 80 mg d'alcool 3j.

Rdt : 15 %

F : 50° C

IR (CHCl₃) : 3576 (F), 3480 (F) ν_{OH} cm⁻¹
1950 (F), 1860 (F) ν_{CO} cm⁻¹

Masse : 404 (M⁺, 20,4) ; 320 (M⁺-3CO, 100) ; 303 (4,3) 268 (M⁺-Cr-3CO, 6,4) ; 251 (1) ; 162 (43) ; 77 (34,4) ; 52 (Cr⁺, 83,8).

IV. REACTION DU DIMETHYL-3-4 BENZOATE DE TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1n
SUR LE BENZALDEHYDE :

Méthyl-2(tertiobutoxycarbonyle)-4 phényl chrome tricarbonyle -2
phényl-1 propanol 3n

C₂₃H₂₄CrO₆ M = 448

On emploie 340 mg (10⁻³ mole) de complexe, la base utilisée est le triton B (temps de réaction 1h30).

On récupère 60 mg de 1n
190 mg de 3n

Rdt : 51 %

IR : 3600 ν_{OH} cm⁻¹
1970 (F), 1904 (F) ν_{CO} cm⁻¹
1700 (F) ν_{CO} ester cm⁻¹

Masse : 449 (M⁺+1 3,1) ; 448 (M⁺, 8,7) ; 364 (M⁺-3CO , 29,6) 308 (M⁺-3CO-tBu, 56,5) ; 256 (M⁺-Cr-3CO-tBu, 1) ; 150 (100) ; 77 (57,8) ; 57 (24,3) ; 52 (Cr⁺, 43,6).

CONDENSATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE SUR LE FORMALDEHYDE

I. REACTION DU DIMETHYL-3-4 METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYLE 1g SUR LE FORMALDEHYDE :

1) Un équivalent de formaldéhyde :

La réaction s'effectue sur 550 mg de 1g et 70 mg de formaldéhyde en 1h. Après traitement habituel, le mélange réactionnel est élué par hexane :0,5, éther 0,25, benzène 0,25, on isole successivement 1g (130mg) et 4g. Le dialcool 5g reste le long de la colonne, il est élué à l'éther.

a) (Méthyl-2 méthoxy-3 phényl)-2 éthanol chrome tricarbonyle 4g



La fraction contenant 4g est évaporée, on isole 110 mg d'une huile jaune qui n'a pu être recristallisée.

Rdt : 25 %

IR (CHCl₃) : 3592 (F), 3400 (F) $\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$
1966 (F), 1900 (F), 1850 (F) $\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$

Masse : 302 (M⁺, 14) ; 246 (M⁺-2CO, 2) ; 218 (M⁺-3CO, 100) ; 200 (M⁺-3CO-H₂O, 34,2) ; 166 (M⁺-Cr-3CO, 19,7) ; 148 (M⁺-Cr-3CO -H₂O, 32) ; 135 (59,6) ; 91 (27,6) ; 52 (Cr⁺, 90,3).

b) (Méthyl-2 méthoxy-3 phényl)-2 propane diol chrome tricarbonyle 5g



La fraction contenant le complexe 5g est évaporée, on obtient 100mg d'une huile qui cristallise facilement

Rdt : 19 %

F : 136° C

Analyse : Calc. % C : 50,06 H : 4,82
 Tr. % 49,62 5,02

IR (CHCl₃) : 3296 (F) ν OH cm⁻¹
 1944 (F), 1850 (F) ν CO cm⁻¹

Masse : 332 (M⁺ 3,7) ; 304 (M⁺-CO, 0,1) ; 276 (M⁺-2CO, 0,8) ; 248 (M⁺-3CO, 34,8) ; 196 (M⁺-Cr-3CO, 11,6) ; 135 (100) ; 121 (36,5).

2) 2 Equivalents de formaldéhyde :

La réaction est menée sur 280 mg (10⁻³ mole) et 70 mg de formaldéhyde en 1h. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice donnent les mêmes alcools en proportions différentes.

4g : 8 %

5g : 53 %

II. REACTION DU METHOXY-5 INDANE CHROME TRICARBONYLE 1h SUR LE FORMALDEHYDE

Méthoxy-6 hydroxyméthyl-1 indane chrome tricarbonyle 4h

C₁₄H₁₄CrO₅ M = 314

La réaction s'effectue sur 290 mg (10⁻³ mole) et 70 mg de formaldéhyde en 1h30. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice permettent d'isoler 60 mg de 1h et 240 mg de 4h sous forme d'une huile jaune qui n'a pu être recristallisée.

Rdt : 95 %

Analyse : Calc. % C : 53,54 H : 4,49
Tr. % 53,56 4,60

IR (CHCl₃) : 3600 (F), 3400 (F) ν OH cm⁻¹
1966 (F), 1900 (F), 1864 (F) ν CO cm⁻¹

Masse : 314 (M⁺, 7,7) ; 258 (M⁺-2CO, 0,5) ; 230 (M⁺-3CO, 10,1) ;
178 (M⁺-Cr-3CO, 17,8) ; 147 (100) ; 115 (55) ; 91 (65,5) ;
52 (29,3).

III. REACTION DU METHOXY-6 TETRAHYDRO-1,2,3,4 NAPHTALENE CHROME TRICARBONYLE

1j SUR LE FORMALDEHYDE :

1) 1 Equivalent de formaldéhyde :

600 mg de 1j et 70 mg de formaldéhyde sont agités pendant 1h. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice permettent de récupérer 60 mg de 1j. Par élution avec hexane : 0,5, benzène : 0,25, éther : 0,25, on isole l'alcool 4j, le dialcool 5j est entraîné par l'éther.

a) Méthoxy-7 hydroxyméthyl-1 tétrahydronaphtalène-1,2,3,4 chrome tricarbonyle 4j

C₁₅H₁₆CrO₅ M = 328

La fraction contenant 4j est évaporée, le résidu huileux est purifié par passage sur colonne de gel de silice (éluant : hexane 0,5, benzène : 0,25, éther : 0,25), on obtient 290 mg d'une huile jaune.

Rdt : 49 %

Analyse : Calc. % C : 54,92 H : 4,9
Tr. % 55,09 5,06

IR (CHCl₃) : 3600 (F), 3400 (F) ν OH cm⁻¹
1966 (TF), 1874 (TF), ν CO cm⁻¹

Masse : 328 (M^+ , 33,9) ; 272 (M^+-2CO , 3,3) ; 244 (M^+-3CO , 100) ;
226 ($M^+-3CO-H_2O$, 14) ; 192 ($M^+-Cr-3CO$) ; 176 (66,5) ; 134
(25,6) ; 52 (Cr^+ , 47,7).

b) Méthoxy-7 dihydroxyméthyl-1,1 tétrahydronaphtalène
chrome tricarbonyle 5j

$C_{16}H_{18}CrO_6$ $M = 358$

La fraction contenant 5j est évaporée, on isole 50 mg et une huile qui cristallise au bout de quelques heures.

Rdt : 8 %

F : 97° C

Analyse : Calc. % : C : 53,67 H : 5,07
Tr. % : 52,65 5,07

IR (KBr) : 3384 (F) ν_{OH} cm^{-1}
1940 (TF), 1884 (F), 1846 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

Masse : 358 (M^+ , 2,2) ; 274 (M^+-3CO , 24) ; 226 (12,4) ; 174 (100) ;
161 (62,1) ; 52 (Cr^+ , 30,7).

2) Utilisation de 2 équivalents de formaldéhyde :

La réaction est menée sur 300 mg (10 \cdot 3 mole) de 1j et 70 mg de dérivé carbonylé. Le traitement et la séparation sur colonne de gel de silice fournissent les deux alcools 4j et 5j dans des proportions différentes.

4j : Rdt : 45 %

5j : Rdt : 22 %

VI. REACTION DU DIMETHYL-3-4 BENZOATE de TERTIOBUTYL CHROME TRICARBONYLE 1n
SUR LE FORMALDEHYDE :

(Méthyl-2 tertiobutoxycarbonyl-4) phényl chrome tricarbonyle -2 propane
diol-1,3 5n

$C_{18}H_{22}CrO_7$

M = 402

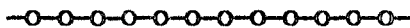
La réaction s'effectue en 1h30 sur 340 mg (10^{-3} mole) de 1n et 70 mg de formaldéhyde. Le traitement et la séparation sur la colonne de gel de silice donnent successivement 10 mg de 1n et 160 mg de 5n.

Rdt : 40 %

F : 120-121° C

IR : 3200 (f) ν OH cm^{-1}
1966 (F), 1900 (F) ν CO cm^{-1}
1706 (f), ν CO ester cm^{-1}

Masse : 402 (M^+ 4,8) ; 318 (M^+ -3CO , 14,6) ; 262 (M^+ -tBu-3CO,
34,4) ; 218 (10,9) ; 162 (44,3) ; 59 (100) ; 52 (Cr^+ 35,9).



CHAPITRE IV

SYNTHESES UNIVOQUES

I. METHOXY-5 METHYL-1 INDANE (34)

La méthoxy-5 indanone 2,5 g (15 mmoles) est traitée à température ambiante durant 15 mn par une solution d'iodure de méthyle magnésium. Après hydrolyse par une solution d' H_2SO_4 , extraction à l'éther, et distillation on isole 1,1 g de méthoxy-5, méthyl-1 indène (44 %).

RMN ($CDCl_3$) : 7,23-6,71 ppm (C_6H_3 , m) ; 6,07-5,93 ppm ($C=CH$, m) ; 3,73 ppm (OCH_3 ; s) ; 3,24-3,17 (CH_2 , m) ; 2,13-2 ppm (CH_3 , m).

Le dérivé éthylénique dissous dans le méthanol est ensuite réduit par H_2 sous pression (140 atms.) à $50^\circ C$ durant 1h avec 100 mg de Pd/C 5 %. Après filtration du catalyseur et distillation, on récupère 0,72 g (71 %) de méthoxy-5 méthyl-1 indane.

$Eb_{10} = 115^\circ C$

II. METHOXY-6 METHYL-1 INDANE

Préparation de la méthoxy-6 indanone(35)

Dans un réacteur d'1 l muni d'un réfrigérant, et d'un agitateur mécanique, on introduit 500 g d'acide polyphosphorique (PPA) que l'on

chauffe à 130° C. On ajoute alors 12,5 g ($7 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide p méthoxy hydrocinnamique, on laisse réagir environ 10 mn, on verse alors le mélange chaud dans 10 l d'eau glacée, le précipité obtenu est filtré puis repris par 500 ml d'ammoniaque chaud. On filtre de nouveau, lave à l'eau, puis recristallise dans l'hexane.

Rdt : 30 %

F : 108° C

RMN : 7,33-7,15 ppm (C_6H_5 , m) ; 3,84 (OCH_3 , s) ; 3,15-2,30 ppm (CH_2-CH_2 ; m).

Préparation de la méthoxy-6 méthyl-1 indane(34)

2g de méthoxy-6 indanone (12 mmoles) sont traités pendant 1h à température ambiante par une solution d'iodure de méthyle magnésien. Après hydrolyse par une solution d'acide sulfurique l'huile obtenue est réduite sous pression d' H_2 (140 atms) à 50° C avec 100 mg de Pd/C 5 % pour obtenir 1g (50 %) de méthoxy-6 méthyl-1 indane.

$Eb_{0,8} = 72° C$

III. METHOXY-6 METHYL-1 INDANE A PARTIR DU METHOXY-6 HYDROXYMETHYL-1 INDANE CHROME TRICARBONYLE 4h :

1) Méthoxy-6 toluène p-sulfonyloxyméthyl-1 indane chrome tricarbonyle 5h

Dans un ballon de 20 ml on introduit 0,40 g (1,27 mmole) de 4h, 0,5 g (2,6 mmole) de chlorure de paratoluène sulfonyle, puis 5 ml de pyridine sèche. Le mélange est agité et gardé à 4° C. Après 1h, de l'eau glacée est ajoutée au mélange. On extrait à l'éther refroidi, les phases étherées réunies sont successivement lavées à l'eau + glace, puis HCl 0,1 N et par une solution de bicarbonate de sodium 10 %, on sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, l'huile jaune

obtenue est chromatographiée (éluant : chlorure de méthylène 0,7, hexane 0,3). On obtient 300 mg (50 %) de tosylate.

RMN : 7,81-7,28 ppm ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2$, AB quartet $J=8,6\text{Hz}$) ; 5,70-5,00ppm ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$ massif) ; 4,11 ppm ($-\text{CH}_2\text{-OSO}_2$, d, $J=6\text{Hz}$) ; 3,64 ppm (OCH_3 , s), 2,45 ppm ($\text{CH}_3\text{-O}$, s), 1,90-3,10 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ massif complexe).

Méthoxy-6 méthyl-1 indane

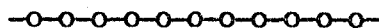
Dans un ballon de 25 ml surmonté d'un réfrigérant, on introduit 135mg (0,3 mmole) de 5h, 0,1 g d'hydrure double d'aluminium et de lithium dans 10 ml de THF anhydre le tout est porté à reflux durant 8 h. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant, on obtient un résidu huileux jaune. Il est dissous dans du chlorure de méthylène distillé afin d'être décomplexé. Au bout de quelques heures, on filtre le dépôt verdâtre qui s'est formé et on évapore le solvant. On obtient le ligande.

Rdt : 61 %

IV. REACTIONS DE DEUTERIATIONS SELECTIVES :

Dans un ballon de 10 ml, on introduit 1 mmole de complexe, 1 mmole de tBuOK et quelques ml de DMSO, on laisse agiter durant quelques minutes puis on ajoute un léger excès d'acétone d_6 , l'agitation est laissée durant 1h. La solution est hydrolysée, extraite à l'éther puis séchée sur sulfate de magnésium, l'huile jaune restante, après évaporation du solvant, est purifiée sur colonne de gel de silice.

Ce mode opératoire est appliqué successivement aux complexes 1g, 1h, 1j, 1n.



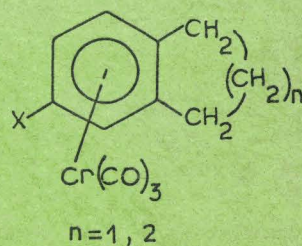
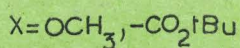
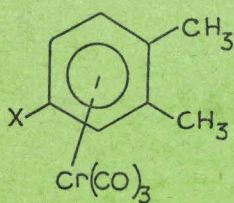
B I B L I O G R A P H I E

- 1) B. NICHOLLS, M.C. WITHING, J. Chem. Soc., 551 (1959).
- 2) M.D. RAUSH, G.A. MOSER, E.J. ZAIKV, L. LIPMAN, J. Organometal Chem., 23, 185 (1970).
- 3) A.N. NESMEYANOV, M.I. ROBINSKAYA, V.S. KAGANOVICK, Izv, Akad. Nausk . SSSR, ser. Khim., 12, 2824 (1978).
- 4) J.D. HOLMES, D.A.K. JONES, R. PETTIT, J. Organometal. Chem., 4, 324 (1965).
- 5) a) J.F. BUNNETT, H.HERMANN, J. Org. Chem., 36, 4081 (1971).
 b) D.A. BROWN, J.R. RAJU, J. Chem. Soc. (A), 40 (1966).
- 6) a) M.F. SEMMELHACK, H.T. HALL, J. Am. Chem. Soc., 96, 7091 (1974).
 b) M.F. SEMMELHACK, H.T. HALL, M. YOSHIFUJI, J. Am. Chem. Soc., 97, 1247 (1975).
 c) M.F. SEMMELHACK, H.T. HALL, M. YOSHIFUJI, J. Am. Chem. Soc., 98, 6387 (1976).
 d) M.F. SEMMELHACK, G. CLARK, J. Am. Chem. Soc. Chem., 99, 1675, 1977.
- 7) C.D. BROADDUS, J. Org. Chem, 35, 10 (1970).
- 8) W.S. TRAHANOWSKY, R.J. CARD., J. Am. Chem. Soc., 94, 2897 (1972).
- 9) a) G. JAOUEN, A. MEYER, G. SIMMONEAUX, J.C.S. Chem. Comm. 813 (1975).
 b) G. JAOUEN, A. MEYER, Tetrah. Lett. 39, 3547 (1976).
 c) G. SIMMONEAUX, G. JAOUEN, Tetrahedron, 35, 2249 (1979).
- 10) W.R. JACKSON, T.R.B. MITCHELL, J. Chem. Soc. (B) 1228 (1969).
- 11) A. MEYER, G. JAOUEN, J.C.S. Chem. Comm., 787 (1974).
- 12) O.L. CARTER, A.T. MAC PHAIL, G.A. SIM J.C.S. Chem. Comm., 212 (1966)
- 13) a) D.E.F. GRACEY, W.R. JACKSON, W.B. JENNING, S.C. RENNISON, S. SPRATT, J.C.S. Chem. Comm., 231 (1966).
 b) W.R. JACKSON, W.P. JENNING, R. SPRATT, J.C.S. Chem. Comm., 593 (1970).
- 14) G. BARBIERI, F. TADDEI, J.C.S. Chem. Comm., 312 (1970).
- 15) T.A. ALBRIGHT, P. HOFMANN, R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc., 99, 7546 (1977).
- 16) O.L. CARTER, A.T. Mac PHAIL, G.A. SIM, J. Chem. Soc, A, 228 (1967).

- 17) G. HATTNER, E.O. FISHER, R.D. FISCHER, O.L. CARTER, A.T. Mac PHAIL, G.A. SIM, *J. Organometal. Chem.*, 6, 288 (1966).
- 18) O.L. CARTER, A.T. Mac PHAIL, G.A. SIM, *J. Chem. Soc. A*, 1619 (1966).
- 19) M.F. BAILEY, L.F. DAHL, *Inorg Chem.*, 4, 1298, 1314, (1965).
- 20) J.T. PRICE, T.S. SORENSEN, *Can J. Chem.*, 46, 515 (1968).
- 21) G. JAOUEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939 (1974).
- 22) M.L. MADDOX, S.L. STRAFFORD, H.D. KAESZ, *Adv. Organomet. Chem.*, 3, 47 (1965).
- 23) a) D.E.F GRACEY, W.R. JACKSON, W.B. JENNING, S.C. RENNISON, R. SPRATT, *J. Chem. Soc., B*, 1210, (1969).
 b) W.R. JACKSON, W.B. JENNING, S.C. RENNISON, R. SPRATT, *J. Chem. Soc., B*, 1214 (1969).
- 24) C. SEGARD, B. ROQUES, C. POMMIER, G. GUIOCHON, *Anal. Chem.*, 43, 1146 (1971).
- 25) F. VAN MEURS, J.M. VAN DER TOORN, H. VAN BEKHUM, *J. Organometal Chem.*, 113, 341 (1976).
- 26) F. VAN MEURS, H. VAN BEKHUM, *J. Organometal. Chem.*, 133, 321, (1977).
- 27) B. ROQUES, C. SEGUARD, *J. Organometal. Chem.* 73, 327 (1974).
- 28) W.R. JACKSON, C.F. PINCOMBE, I.D. RAE, S. THAPEBINKAM, *Aust. J. Chem.*, 28, 1535, 1975.
- 29) A. SOLLADIE-CAVALLO, J. SUFFERT, *Org. Magn. Resonance*, 14, 426 (1980).
- 30) R.V. EMMANUEL, E.W. RANDALL, *J. Chem. Soc., A*, 3002 (1969).
- 31) L.A. FERODOV, P.V. PETROVSKI, E.I. FEDIN, J.A. PANOSYAN, A.A. TSOJ, N.K. BARANETSKAYA, V.N. SETKINA, *J. Organometal. Chem.*, 182, 499 (1979).
- 32) J. BROCARD, J. LEBIBI, D. COUTURIER, *J.C.S., Chem. Comm.*, 1264 (1981).
- 33) M.F. SEMMELHACK, J. BISAHA, M. CZARNY, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 768 (1979).
- 34) J.M. COUSTART, Thèse de Docteur ès Sciences, Poitiers (1976).
- 35) J.P. TORTAL, E. MARECHAL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2673 (1971).

Les arènes chrome tricarbonyle suscitent depuis quelques années un intérêt particulier en synthèse organique.

- La première partie de notre travail est consacrée à la position conformationnelle du trépied chrome tricarbonyle dans les systèmes 1,3 et 1,4 disubstitués, à partir des données RMN¹H et ¹³C. La conformation préférentielle dépend de la nature électrodonneur ou électroattracteur des substituants.
- La deuxième partie est consacrée à la capacité du greffon chrome tricarbonyle à former les carbanions benzyliques. La réactivité de ces derniers, vis-à-vis de dérivés carbonylés, en fonction de la substitution du cycle benzénique a été plus particulièrement étudiée.
- La sélectivité réactionnelle des sites 3 ou 4 est déduite de l'étude RMN des produits de condensation.



MOTS-CLEFS

- BENZENE CHROME TRICARBONYLE
- CONFORMATION
- CARBANION