

50376
1990
337

N° d'ordre 636

50376
1990
337

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie

par



MAHMOUDI MADANI

INDUCTION ASYMETRIQUE EN SERIE ARENE CHROME
TRICARBONYLE



Soutenue le 19 décembre 1990 devant la commission d'Examen

MM	D. COUTURIER	Président
	A. ADDOU	Rapporteur
	B. RIGO	Rapporteur
	J. BROCARD	Examineur
	B. HASIAK	Examineur

Ce travail a été réalisé dans la laboratoire de SYNTHESE ORGANIQUE de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, sous la direction de Monsieur le professeur D. COUTURIER. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur J. BROCARD pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur A. ADDOU et à Monsieur B. RIGO, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur B. HASIAK a accepté de siéger dans ce jury, je lui suis très reconnaissant de la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard, je lui exprime tous mes remerciements.

Monsieur J. LEBIBI m'a initié à la chimie des complexes je lui exprime toute ma gratitude.

Je ne saurais oublier le personnel du Centre Commun de Mesure et spécialement Messieurs G. RICART , B. MOUCHEL pour l'aide considérable qu'ils m'ont apporté pour l'analyse spectrale.

Je remercie Mademoiselle J. LAMIOT et Monsieur F. BEART pour la réalisation de la structure cristallographique.

J'adresse mes remerciements à mes camarades du laboratoire pour les moments de détente.

SOMMAIRE

I) INTRODUCTION	1
-----------------------	---

CARBOCATIONS ISSUS D'ALCOOLS DIASTREOISOMERES EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE

II-1) ETUDE DES CARBOCATIONS BENZyliQUES.....	5
II-2) UTILISATION DES CARBOCATIONS EN SYNTHÈSE.....	7
II-3) CREATION DE CHIRALITE METALLOcENIQUE.....	10
II-4) COMPORTEMENT DES ALCOOLS EN MILIEU ACIDE.....	14
II-5) ETUDE STRUCTURALE.....	18
II-6) COMMENTAIRE ET INTERPRETATION DES RESULTATS.....	19
II-7) ETUDE DES CARBOCATIONS PAR RMN.....	21

TRANSPOSITION DE WITTIG [2,3] EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE

III-1) STABILISATION DES CARBANIONS BENZyliQUES.....	29
III-2) APPLICATION DES CARBANIONS EN SYNTHÈSE.....	30
III-3) TRANSPOSITION DE WITTIG.....	32
III-4) REARRANGEMENT SIGMATROPIQUE [2,3] EN SERIE ARENES CHROME TRICARBONYLE.....	36
III-5) ETUDE DE LA SUBSTITUTION D'UN GROUPEMENT "OR" DU CYCLE COMPLEXE.....	44
CONCLUSION.....	47

CONDENSATION ALDOLIQUE EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN CENTRE DE CHIRALITE METALLOcENIQUE SUR UN NOUVEAU CENTRE D'ASYMETRIE METALLOcENIQUE

IV-1) ALDOLISATION ET CETOLISATION.....	48
IV-2) ASPECT GENERAL DE LA CONDENSATION ALDOLIQUE.....	49

IV-3) STEREOCHIMIE DE L'ALDOLISATION.....	50
IV-4) LES ALDEHYDES CHIRAUX DANS L'ALDOLISATION.....	53
IV-5) CETOLISATION EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE.....	54
IV-6) DESHYDRATATION DES CETOLS.....	56
IV-7) COMPLEXES η^4 FER TRICARBONYLE.....	59
IV-8) COMBINAISON DE DEUX METAUX DE TRANSITION SUR LA MEME MOLECULE.....	61
IV-9) COMPLEXATION DE CETONES (α , β) INSATUREES CHROME TRICARBONYLE A L'AIDE DE FER CARBONYLE.....	63
IV-10) CONCLUSION.....	69
CONCLUSION GENERALE.....	71

PARTIE EXPERIMENTALE

GENERALITES.....	72
METHODE GENERALE DE COMPLEXATION DES ARENES CHROME TRICARBONYLE.....	73
I) ETUDE DES CARBOCATIONS	74
II) PREPARATION DES ETHERS DE BENZYLE ET D'ALLYLE CHROME TRICARBONYLE ..	88
MODE OPERATOIRE DE LA TRANSPOSITION	88
III) CETOLISATION.....	97
1- PAR CONDENSATION DIRECTE EN MILIEU BASIQUE.....	97
2- PAR CONDENSATION DE L'ENOLATE DE LITHIUM SUR L'ALDEHYDE CHROME TRICARBONYLE.....	97
OBTENTION DES CETONES (α , β) INSATUREES CHROME TRICARBONYLE.....	101
IV) PREPARATION DES COMPLEXES BIMETALLIQUES.....	104

INTRODUCTION GENERALE

I) INTRODUCTION

L'étude de l'apport des dérivés organométalliques, des éléments de transition en synthèse organique apparaît comme un domaine en pleine expansion.

Ces complexes peuvent intervenir soit comme catalyseurs, intermédiaires, ou réactifs stœchiométriques et permettent des réactions difficiles ou impossibles par les voies classiques.

Les complexes arènes chrome tricarbonyle sont connus depuis 1958, Ils sont préparés avec des bons rendements par la condensation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ avec des composés aréniques⁽¹⁾. Schéma 1.

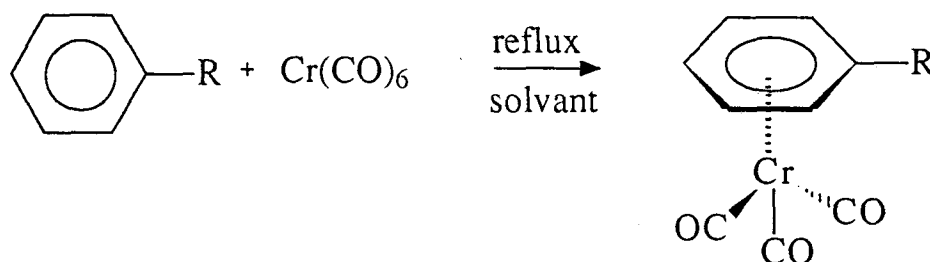
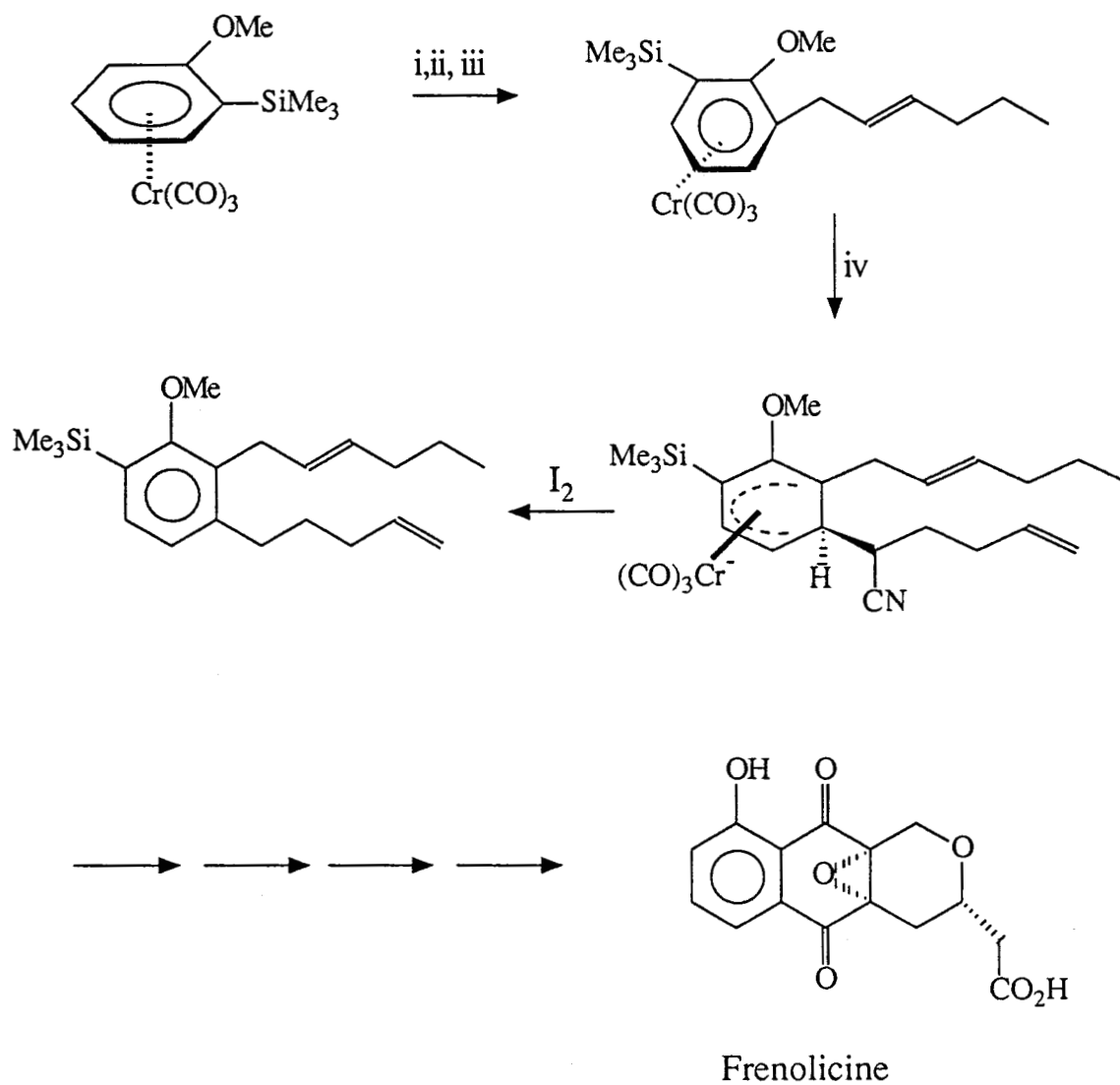


Schéma 1.

L'introduction du greffon chrome tricarbonyle modifie la réactivité du cycle benzénique, ainsi que celle des chaînes latérales, ces modifications sont résumées comme suit ⁽²⁾ :

I-a) Acidité des protons benzéniques

L'appauvrissement de la densité électronique sur le cycle augmente l'acidité des protons benzéniques, ainsi leur substitution devient aisée, cette propriété a permis la synthèse totale de la Frenolicine (3). Schéma 2.



- i) $n\text{-BuLi}$; ii) CuI ; iii) $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 iv) $\text{Li}(\text{CN})\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Schéma 2.

I-b) Acidité des protons benzyliques

Les charges positives et négatives en position benzylique sont stabilisées par participation du métal ; cette stabilisation est légèrement étendue à la position β .

L'encombrement stérique du motif chrome tricarbonyle permet des synthèses régiosélectives.

La deutération des indanes chrome tricarbonyle se fait sélectivement en position opposée au greffon chrome tricarbonyle (4).
Schéma 3.

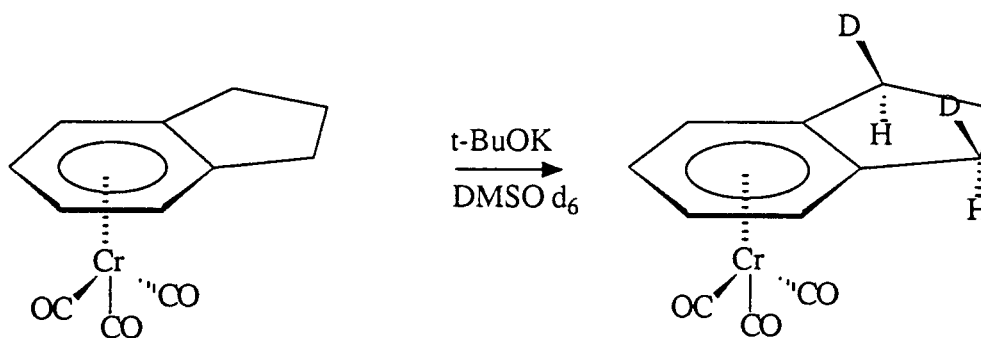


Schéma 3.

I-c) Pouvoir de complexation et application à la synthèse de la canadine

Lors de la thermolyse du chrome hexacarbonyle avec un mélange équimolaire de 1,2 diméthoxybenzène **1** et 1,3 benzodioxole **2**, il a été montré que **1** a un pouvoir complexant dix fois supérieur à **2** (5).
Schéma 4.

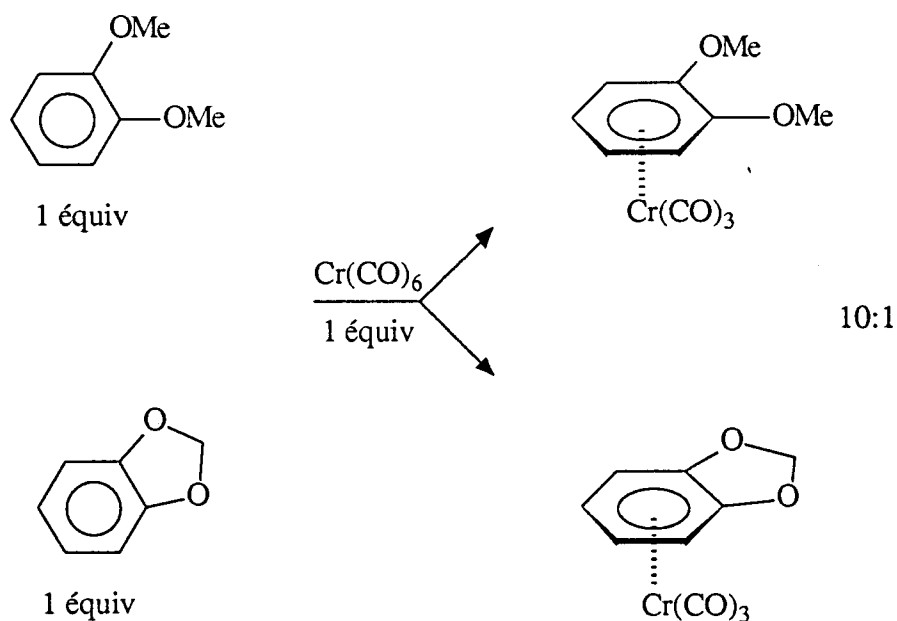


Schéma 4.

Cette préférence de sélectivité dans la complexation a été généralisée à la canadine donnant seulement deux des quatre diastéréoisomères possibles. Ceux-ci sont séparables par chromatographie "flash" (5). Schéma 5.

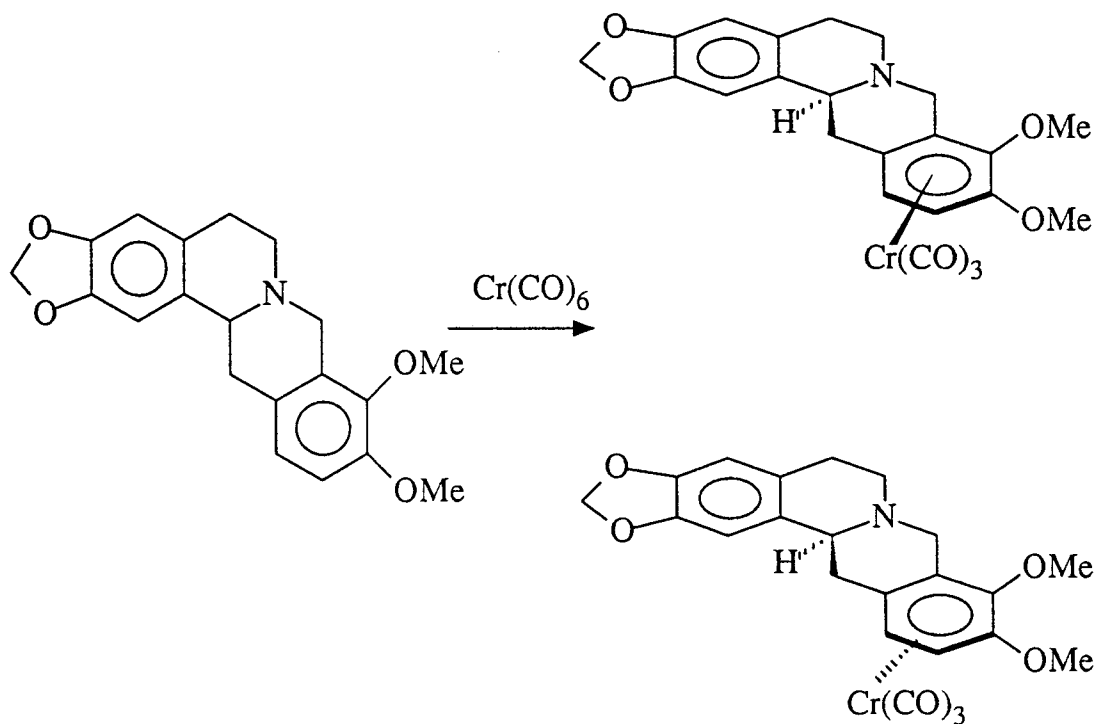


Schéma 5.

**CARBOCATIONS ISSUS D'ALCOOLS
DIASTREOISOMERES EN SERIE ARENE
CHROME TRICARBONYLE**

II-1) ETUDE DES CARBOCATIONS BENZYLIQUES

De nombreux ions carbéniums stabilisés par des métaux de transition ont été mis en évidence, les plus étudiés étant ceux de la série ferrocénique. Schéma 6.

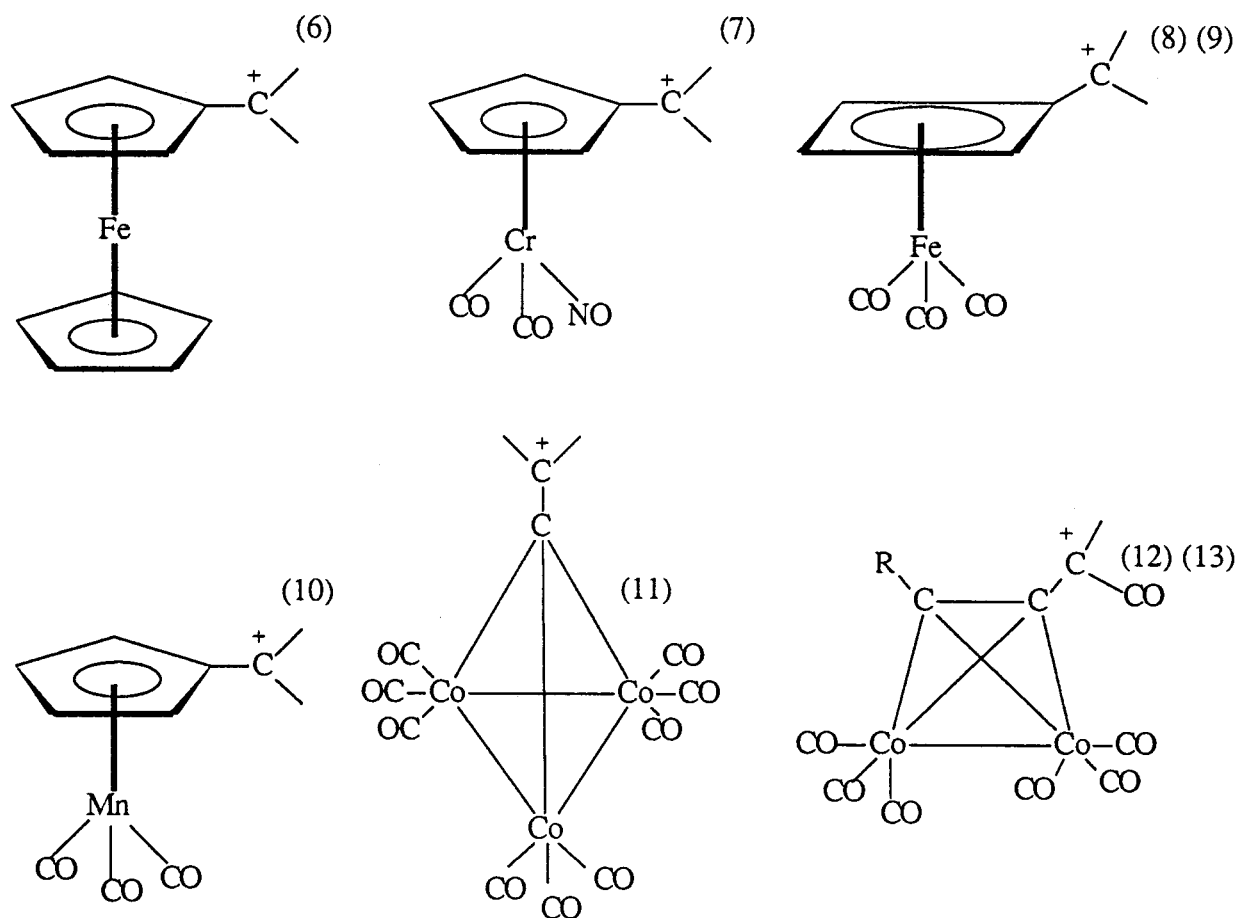


Schéma 6.

II-1-a) Carbocations stabilisés par le greffon Cr(CO)₃

De l'introduction d'un métal de transition sur une molécule, il résulte des perturbations électroniques et stériques qui donnent un comportement particulier à ce complexe organométallique :

La vitesse de solvolysse du chlorure de benzyl chrome tricarbonyle est 10^5 fois plus rapide que celle du ligand libre, cela explique la stabilité de l'ion carbénium en position α du cycle complexé⁽¹⁴⁾.

Il a été montré que les constantes d'équilibre des cations benzyliques complexés avec le chrome tricarbonyle sont nettement supérieures à celles des composés non complexés⁽¹⁶⁾. Schéma 8.

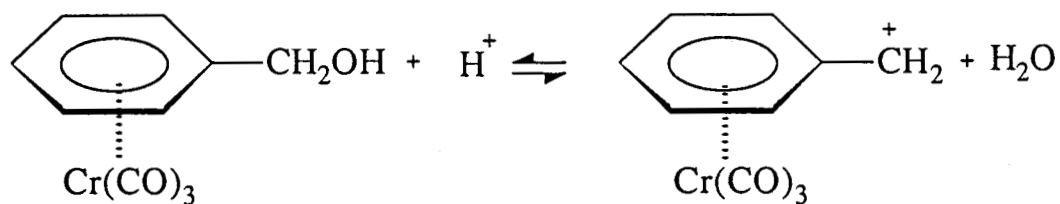


Schéma 7.

L'étude de l'effet électronique du greffon Cr(CO)_3 sur le ligand arénique a mené Jones et Pettit (14) à synthétiser un carbocation benzylique. Bien qu'il soit sous forme de sel celui-ci reste instable. Schéma 7.

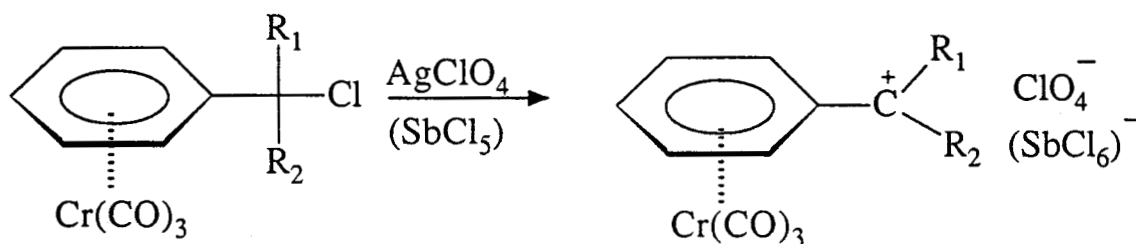


Schéma 8.

Le carbocation précédent s'avère peu stable, mais cette stabilité peut être accrue lorsque la charge est localisée entre deux sites arènes chrome tricarbonyle, le carbocation peut être alors isolé (15). Schéma 9.

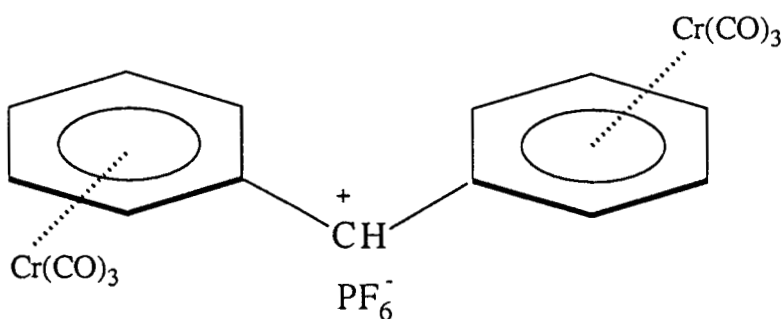
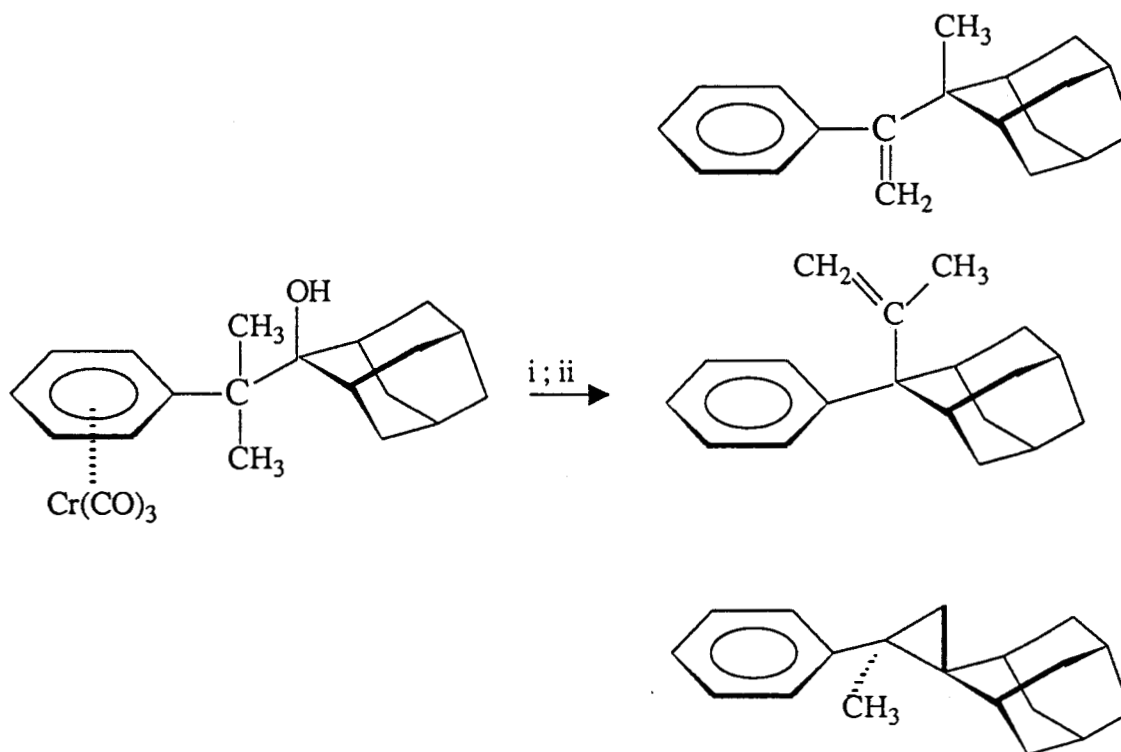


Schéma 9.

II-1-b) Extension de l'effet du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ au position β

Récemment Fry et Coll (17) ont rapporté le comportement du carbocation de 2-cuményladamantan 2-ol η^6 chrome tricarbonyle. Schéma 10.



i) H^+ ; ii) lumière du jour

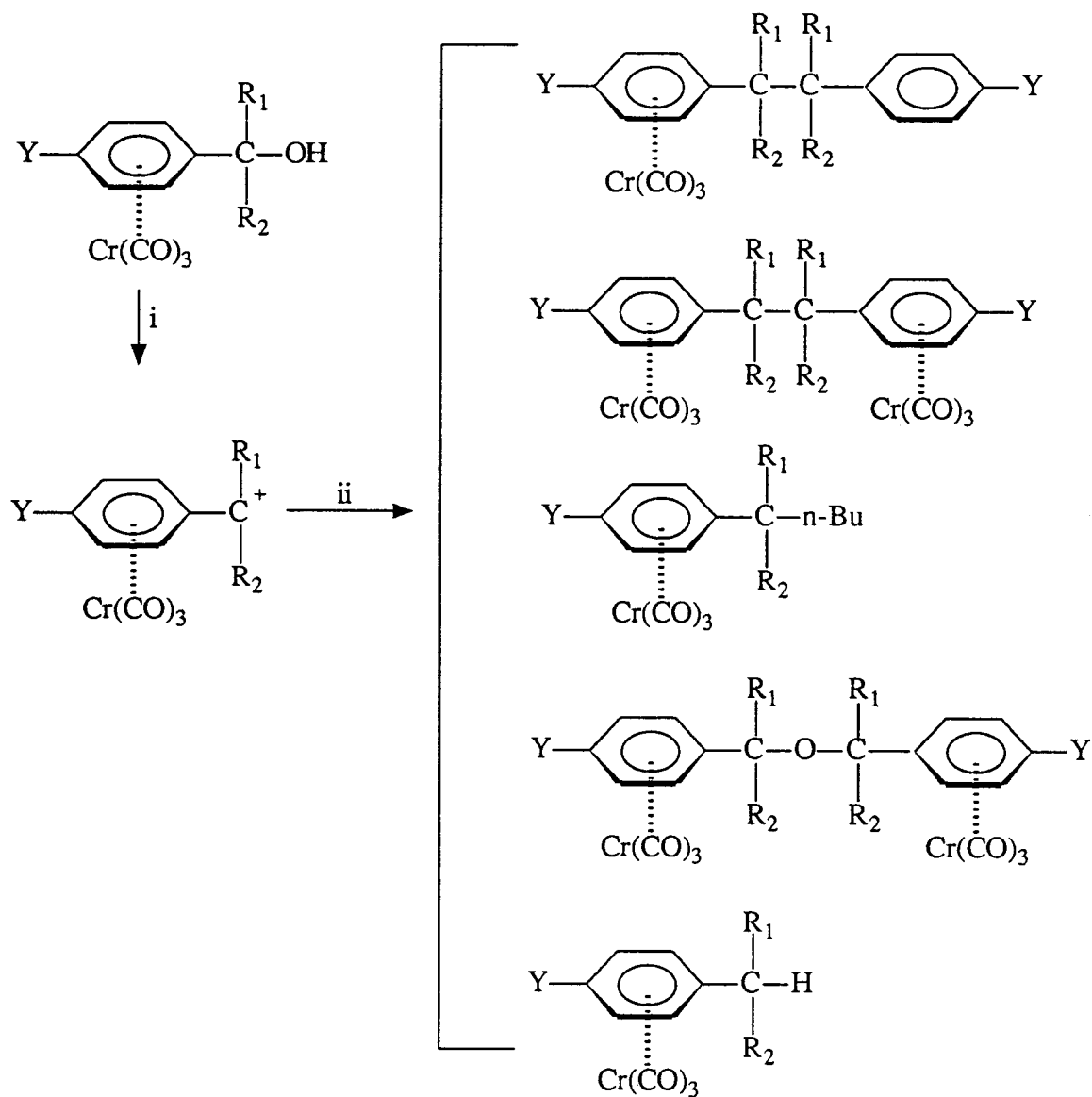
Schéma 10.

II-2) UTILISATION DES CARBOCATIONS EN SYNTHÈSE

Les ions carbéniums, vu leur stabilité, leur facilité de préparation présentent un intérêt remarquable en synthèse.

L'action du réactif de Grignard $n\text{-BuMgBr}$ sur les ions carbéniums arène chrome tetracarbonyle, se fait avec compétition entre

deux mécanismes : l'addition nucléophile conduisant à l'alkylation et le transfert d'électrons conduisant au produit de duplication ; des éthers de doublement sont aussi obtenus (18). Schéma 11.



i- $\text{HPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$; ii- n-BuMgBr

Schéma 11.

Ces mêmes carbocations réagissent avec des nucléophiles et conduisent à des amines secondaires, tertiaires et à des éthers (19).
Schéma 12.

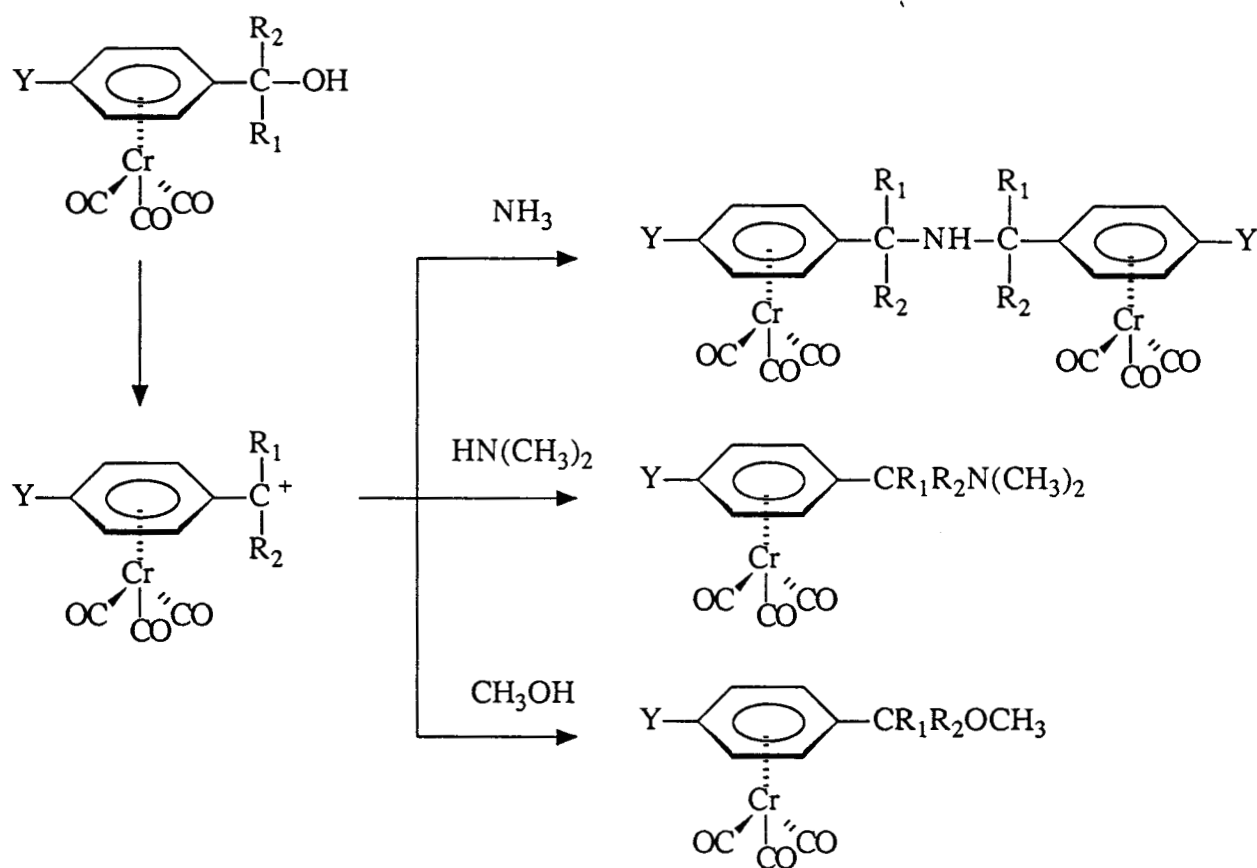


Schéma 12.

Le même type de résultat est obtenu par Sayferth et Coll (20) quand le carbocation intermédiaire est stabilisé par deux cycles arènes chrome tricarbonyle. Schéma 13.

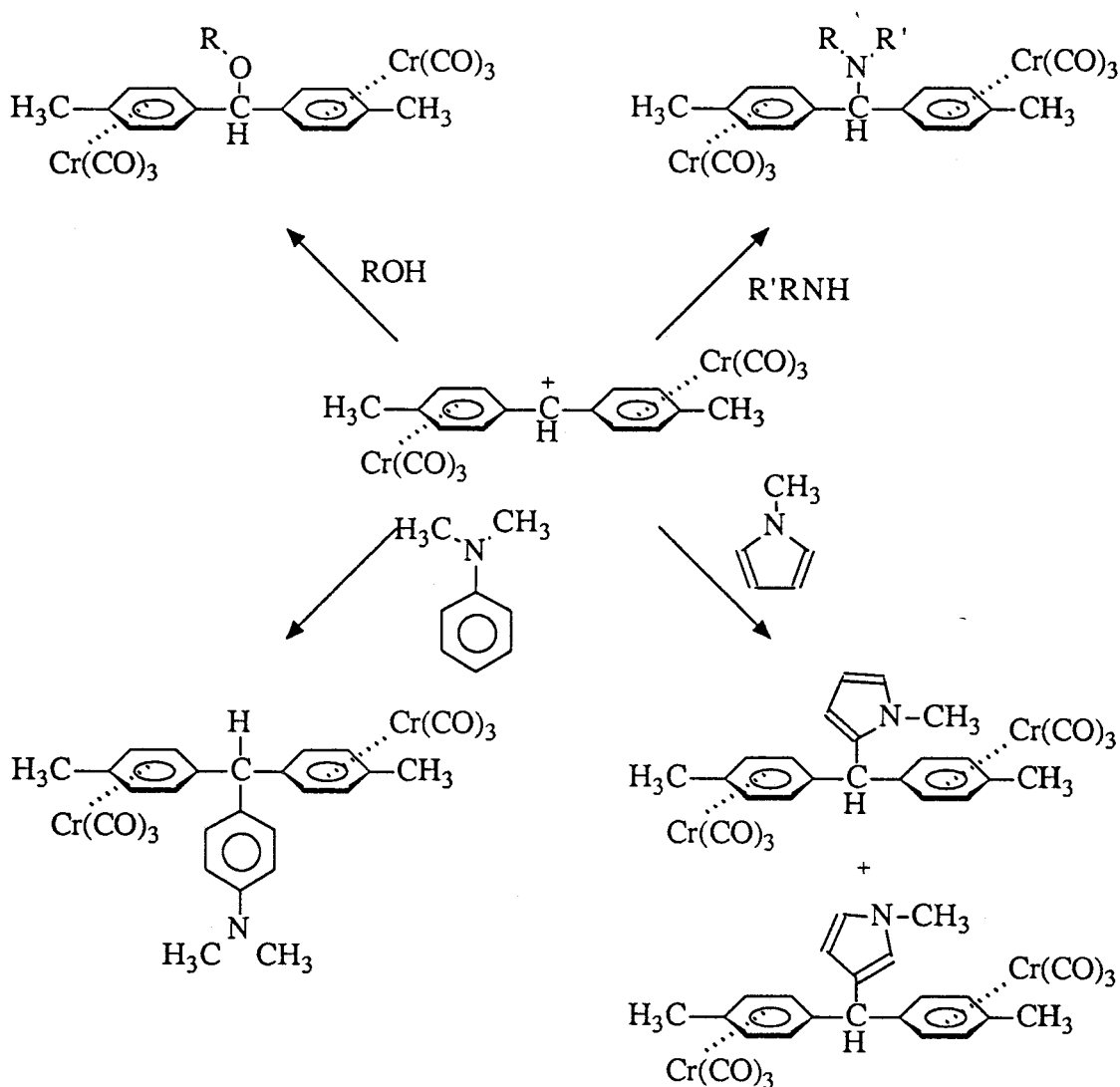


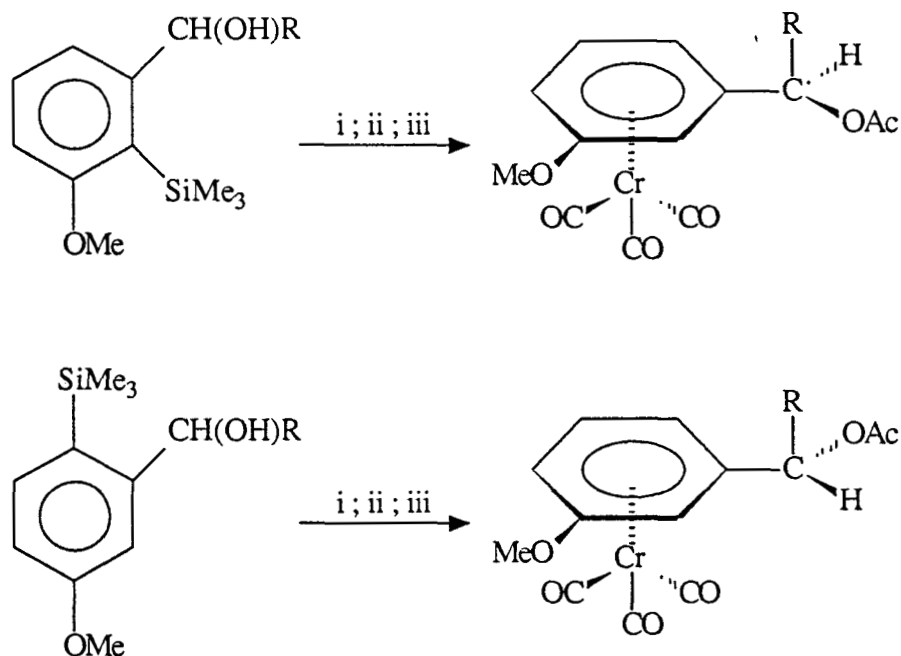
Schéma 13.

II-3) CREATION DE CHIRALITE METALLOCENIQUE

L'introduction du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur un cycle benzénique prochiral crée une troisième dimension, d'où une chiralité métallocénique. Cette chiralité est connue depuis 1964 (21).

Uméra et Coll (22) (23) obtiennent une sélectivité très importante lorsqu'ils introduisent un groupement SiMe_3 en ortho qui est assez

encombrant. Ils favorisent ainsi l'approche de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sur l'une des deux faces de l'arène. Schéma 14.



i) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ou $(\text{naphtalène})\text{Cr}(\text{CO})_3$; $n\text{-Bu}_4\text{NF}$; iii) AC_2O / pyridine

Schéma 14.

II-3-a) Induction asymétrique à la complexation

Au laboratoire, une étude de l'induction asymétrique lors de l'introduction du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur les alcools benzyles orthosubstitués chiraux a été menée (24).

La disproportionnalité entre les deux diastéréoisomères est d'origine cinétique et thermodynamique (25).

Le but de ce travail est d'étudier le comportement de ces alcools orthosubstitués en milieu acide (24).

Nous rassemblons dans le **Tableau 1** les résultats de la complexation d'alcools benzyles chiraux. Schéma 15.

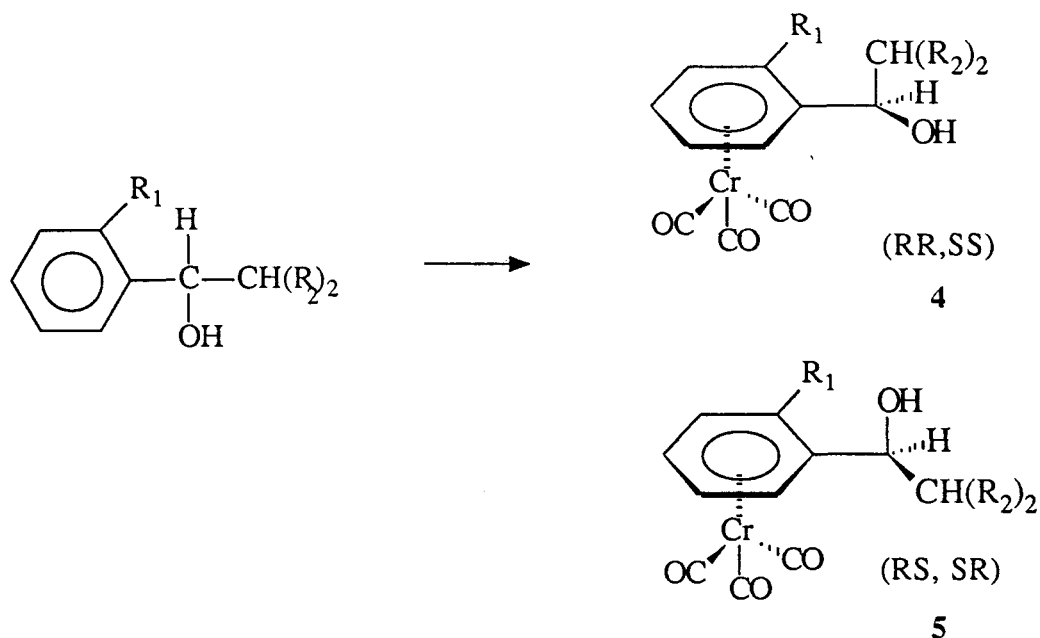


Schéma 15.

TABLEAU 1

R ₁	R ₂	Rendement de la complexation	Proportion	
			RR.SS 4	RS.SR 5
a OCH ₃	H	45	69	31
b OCH ₃	CH ₃	70	93	7
c OCH(CH ₃) ₂	H	56	75	25
d OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	53	93	7
e CH ₃	CH ₃	41	85	15

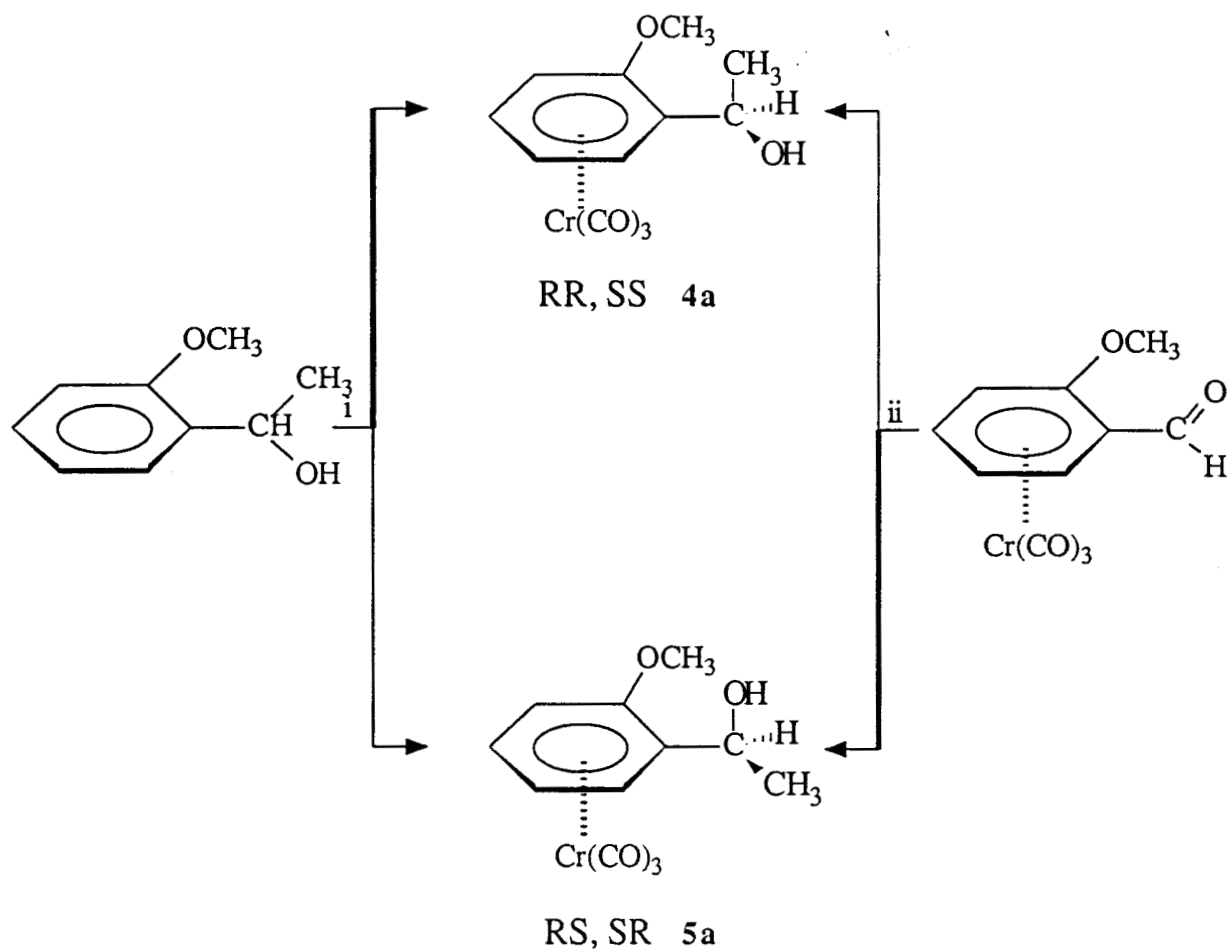
On peut constater que le produit majoritaire obtenu selon cette méthode est l'alcool 4 de configuration relative (RR,SS).

II-3-b) Détermination de la configuration des alcools

La réduction par KBH₄ de l'orthométhoxyacétophénone chrome tricarbonyle permet d'accéder aux deux alcools diastéréoisomères 4a et 5a qui correspondent bien aux alcools de complexation directe par le chrome hexacarbonyle du 1-(orthométhoxyphényl) éthan-1-ol lorsqu'on compare leur point de fusion (26).

La diffraction par RX de l'énantiomère dextrogyre F= 70°C , 5a

permet de déterminer sa configuration absolue qui est (R,S) (29) ; d'où la configuration relative du diastéréoisomère 4a est (RS,SR). Schéma 16.



i) Cr(CO)_6 ; ii) KBH_4

Schéma 16.

II-3-c) Etude de la diastéréoisométrie en série cyclique

L'indan-1-ol en présence de chrome hexacarbonyle conduit à un complexe majoritaire "endo". La complexation est menée dans une grande quantité de solvants (dibutyl éther : heptane = 1/1) à 140°C (27).

L'échange entre le complexe (pyridine)₃ Cr(CO)₃ et l'indanol-1 dans l'éther donne l'indanol endo (cis) (28).

La complexation de l'indan-1-ol et du tétrahydronapht 1-ol avec le chrome hexacarbonyle donne un mélange d'isomères endo et exo. Cette complexation est réalisée à 120°C dans le butyl éther et le THF (15/3). Une séparation par chromatographie "Flash" permet d'obtenir les isomères endo et exo purs. Schéma 17.

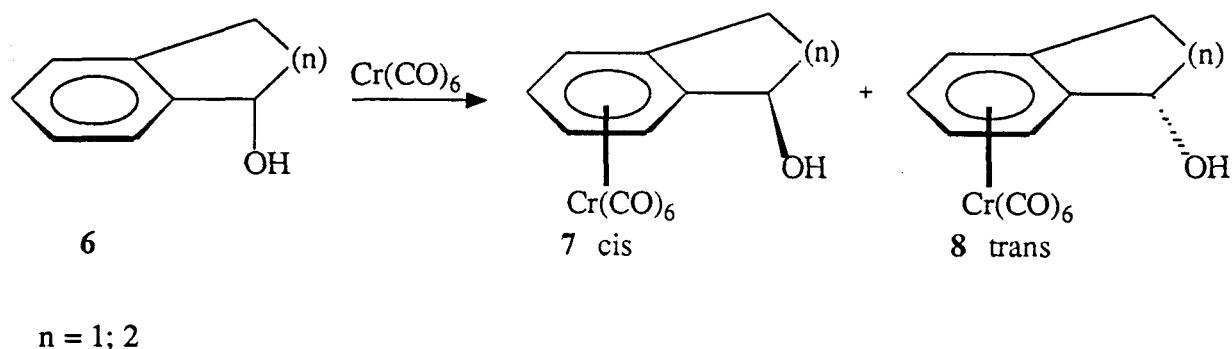


Schéma 17.

TABLEAU 2

	CIS 7	TRANS 8
a 1-Indanol CTC n = 1	76	24
b 1-Tétrahydronaphtole CTC n = 2	68	32

II-4) COMPORTEMENT DES ALCOOLS EN MILIEU ACIDE

On génère les carbocations par l'action d'un acide fort (H_2SO_4 , HPF_6 , ou HSO_3F) à -30° , après une dizaine de minutes on hydrolyse à l'eau et on extrait à l'éther.

II-4-a) Série cyclique

L'indan-1-ol chrome tricarbonyle et le tétrahydronapht-1-ol chrome tricarbonyle endo subissent une inversion de configuration totale et donnent leurs homologues "exo".

Cependant les diastéréoisomères exo sont récupérés quantitativement lors de l'hydrolyse de leurs carbocations. Schéma 18.

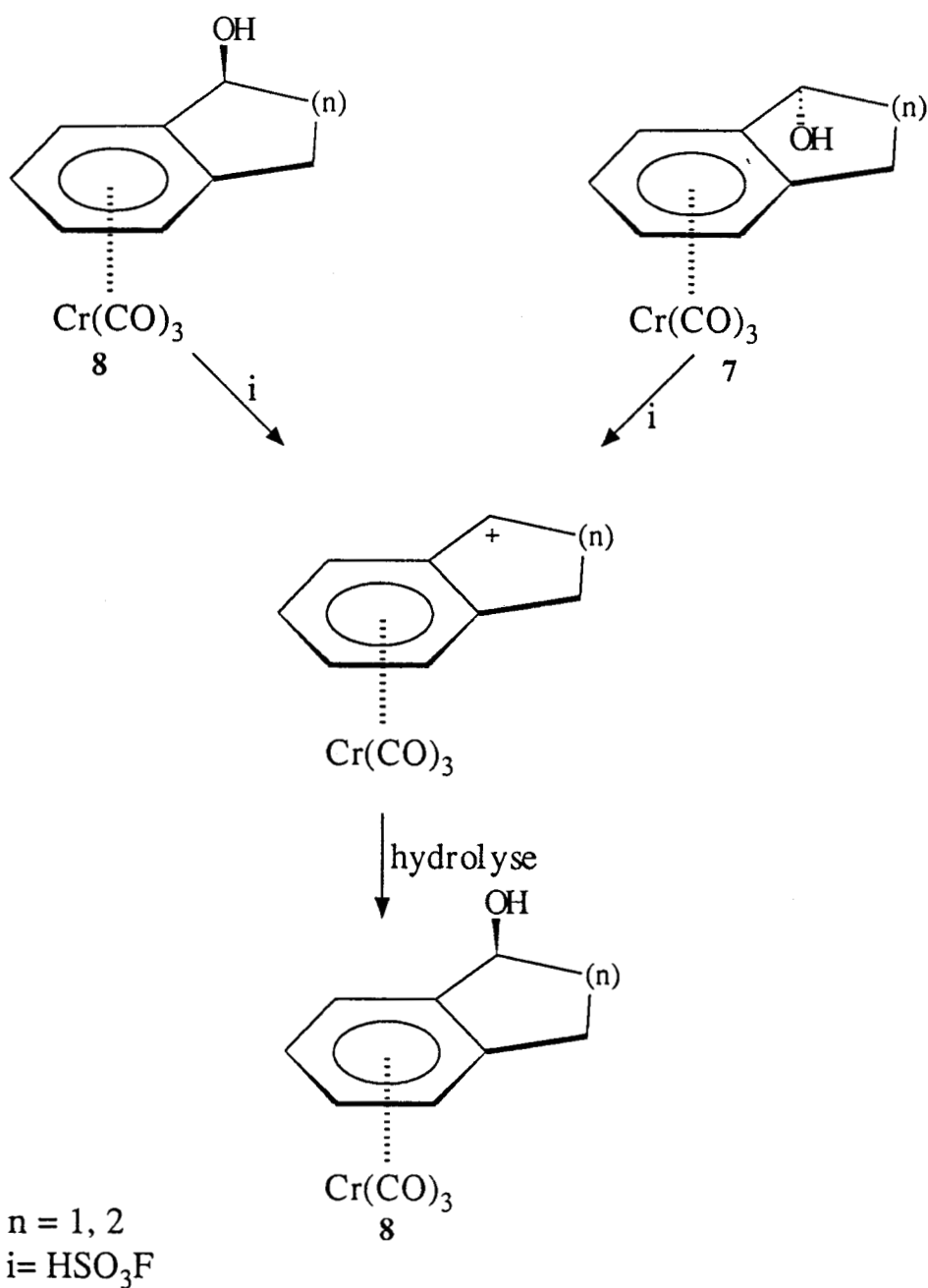


Schéma 18.

II-4-b) Série acyclique

A- Diastéréoisomères (RS,SR)

Les produits de configurations (RS, SR) 5, soumis aux conditions décrites auparavant, ne s'isomérisent pas. Les carbocations produits redonnent les alcools de départ et dans certains cas, des produits de déshydratation 9 ($R_2 = \text{méthyle}$) ou des éthers de duplication 10. Schéma 19.

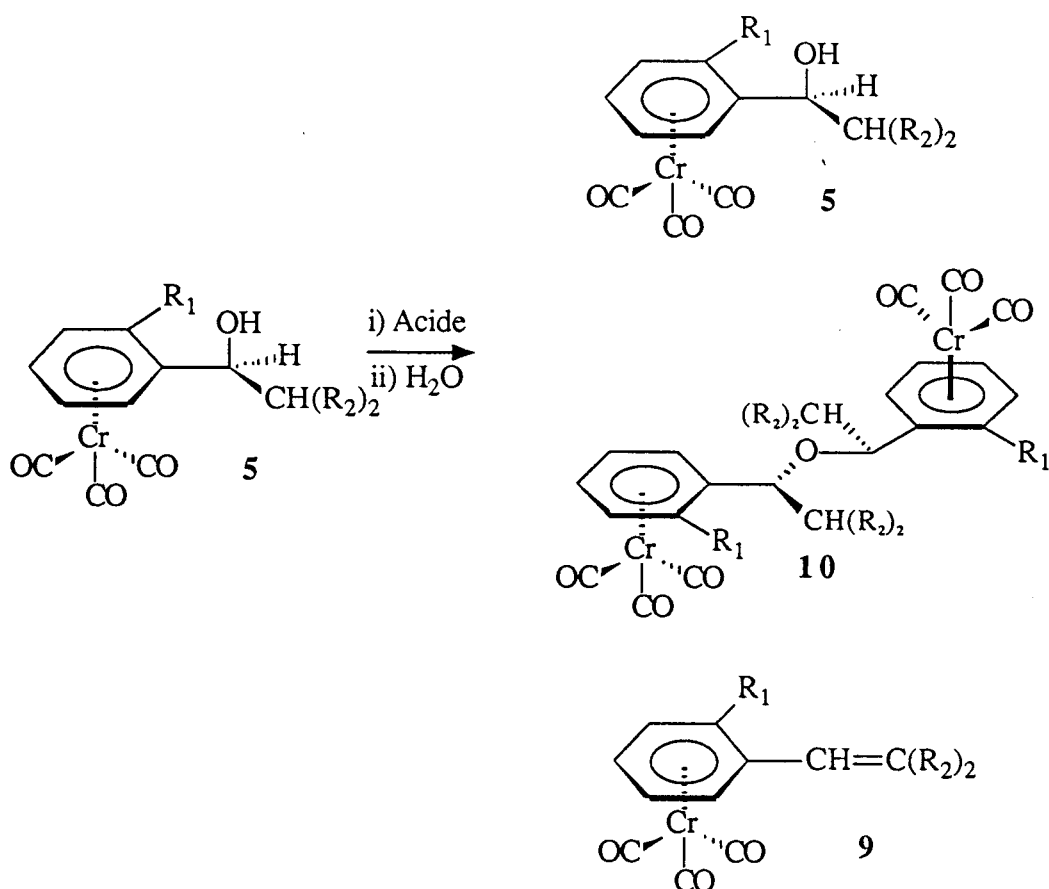


Schéma 19.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le **TABLEAU 3**.

TABLEAU 3

ALCOOL	R1	R2	Rétention de configuration RS, SR 5 %	Inversion de configuration RR, SS 4 %	Déshydratation 9 %	Duplication en éther 10 %	
5 a	OCH ₃	H	Totale	-	-	-	-
5 b	OCH ₃	CH ₃	Totale	-	-	-	-
5 c	OCH(CH ₃) ₂	H	10	-	-	90	-
5 d	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	Totale	-	-	-	-
5 e	CH ₃	CH ₃	72	-	7	-	-

B- Diastéréoisomères (RR,SS)

Lorsqu'on génère les ions carbéniums à -30°C , à partir d'alcools secondaires (RR, SS), il y a formation d'un peu de diastéréoisomères (RS, SR). Dans le cas où $\text{R}_2 = \text{méthyle}$, des produits de déshydratation sont aussi obtenus, et lorsque $\text{R}_1 = \text{isopropyloxy}$ on isole en plus deux éthers diastéréoisomères 10 et 11. Schéma 20.

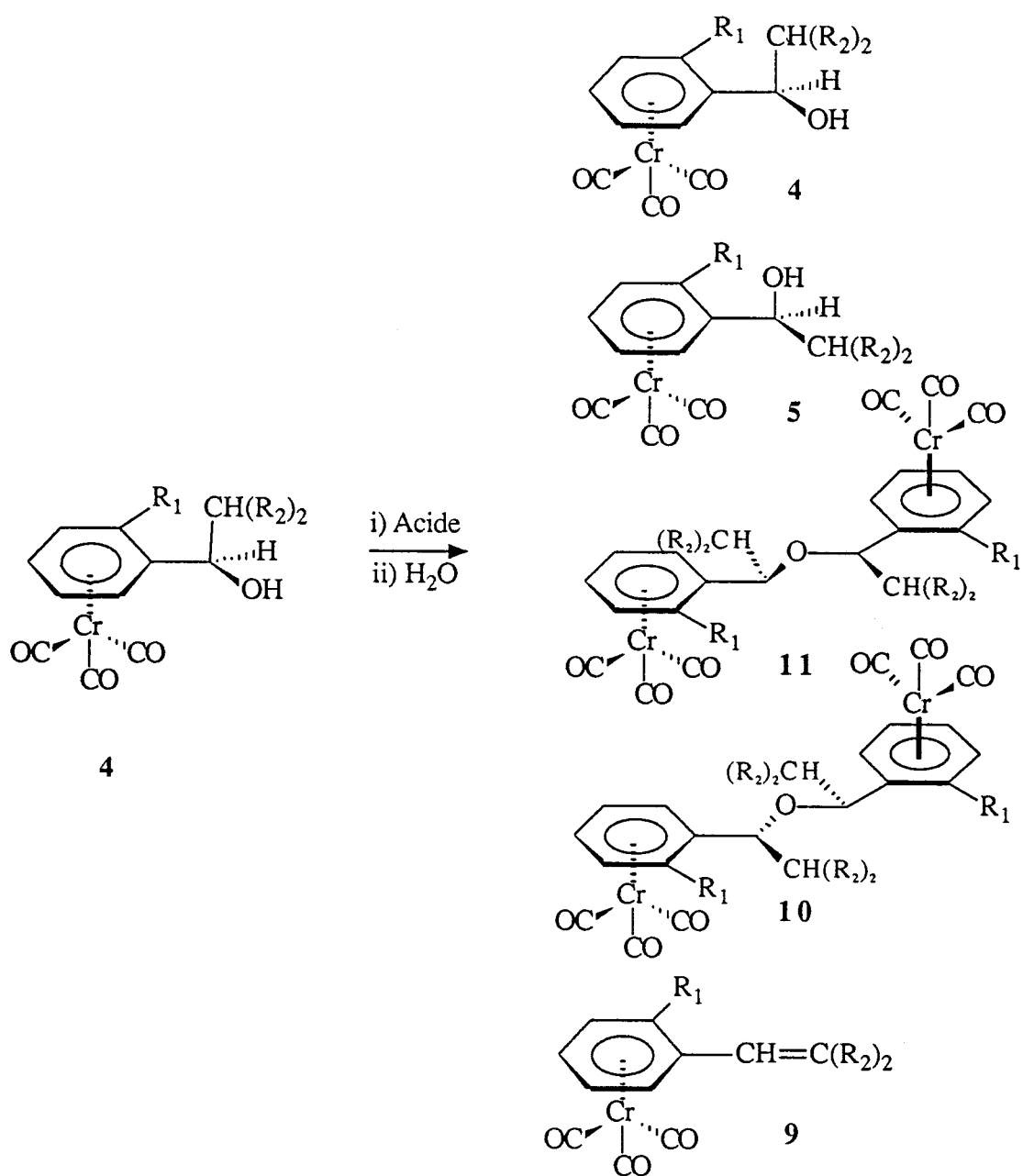


Schéma 20.

Nous avons regroupé dans le **TABLEAU 4** les résultats de l'étude précédente.

TABLEAU 4

ALCOOL	R1	R2	Rétention de	Inversion de	Déshydratation	Duplication	
			configuration	configuration		en éther	
			RR, SS 4 %	RS, SR 5 %	9 %	10 %	
4 a	OCH ₃	H	70 %	16	-	-	-
4 b	OCH ₃	CH ₃	27	26	20	-	-
4 c	OCH(CH ₃) ₂	H	34	10	-	11	14
4 d	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	50	22	-	-	-
4 e	CH ₃	CH ₃	12	62	26	-	-

II-5) ETUDE STRUCTURALE

La présence d'un substituant en ortho d'un cycle benzénique complexé par le $\text{Cr}(\text{CO})_3$ rend les deux protons benzyliques diastéréoisotopiques ceci est provoqué par la chiralité métallocénique à laquelle s'ajoute une gêne stérique apportée par le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Ce phénomène est observé en RMN du proton pour l'alcool benzylique chrome tricarbonyle substitué en ortho par un groupe méthoxy. Schéma 21.

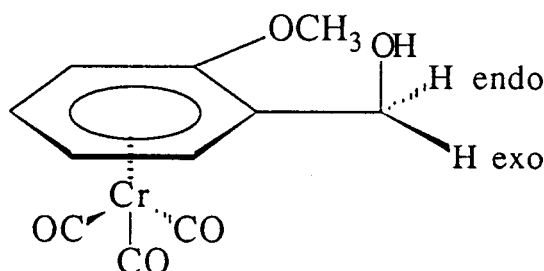


Schéma 21.

Les deux protons en α de la fonction OH résonent respectivement sous forme de doublet dédoublé à $\delta_{\text{endo}} = 4.36$ ppm et $\delta_{\text{exo}} = 4.62$ ppm, avec une constante de couplage géminé $J_{\text{gem}} = 13.1$ Hz. Les constantes de couplage avec le groupement hydroxyle sont respectivement de 6.08 Hz et 5.32 Hz.

Cet écart entre les deux protons reste constant lorsqu'on fait varier la température entre 25°C et 85°C température à laquelle le produit devient instable. La contribution de la gêne stérique à cette diastéréotopie est un facteur dominant.

D'où on peut conclure que la rotation est fortement gênée par la partie métallocénique et le groupement méthoxy. Ce phénomène ne fait

que s'accroître lorsque l'un des hydrogènes est remplacé par un groupement alkyle (méthyle, isopropyle).

L'étude cristallographique (29) de l'énantiomère dextrogyre $F = 70^{\circ}\text{C}$, 1R méthoxy 2 [(S) 1'-hydroxy éthyl] benzène chrome tricarbonyle **4a**, montre que le groupement méthyle se trouve en position "endo" c'est à dire de même côté que le greffon chrome tricarbonyle par rapport au plan moyen benzénique. La fonction alcool est en position "exo". L'hydrogène du carbone α est en position "endo".

Ces deux points montrent que lorsque le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est greffé sur le cycle benzénique orthosubstitué, la rotation est ralentie.

Ceci nous permet de faire l'approche suivante : en solution la fonction alcool et le groupement alkyle de la chaîne latérale occupent des positions voisines de celles occupées dans le cristal.

II -6) COMMENTAIRE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

II-6-a) Rétention de configuration

Dans les composés de configuration relative initiale (RS,SR), on explique sans ambiguïté la rétention de configuration sachant que la fonction OH était en "exo" par rapport au greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et l'attaque nucléophile de l'eau du côté opposé au métal. On obtient ainsi l'alcool de départ. Schéma 22.

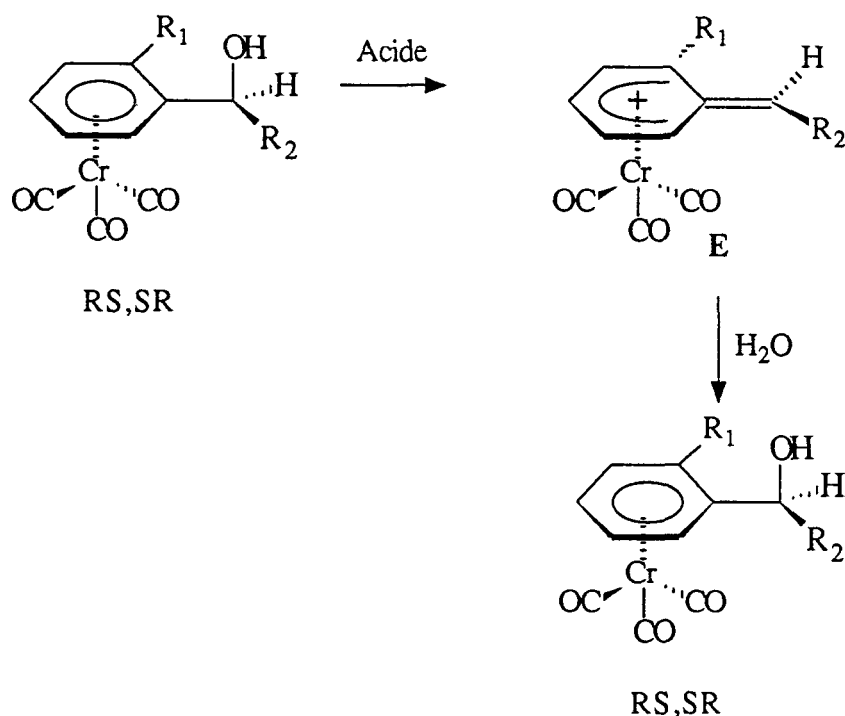


Schéma 22.

II-6-b) Déshydratation

Lorsque R₂ est un groupement méthyle, les produits de déshydratation sont dus à une réaction d'élimination intramoléculaire, qui donne ainsi le 1,1-diméthyl styrène chrome tricarbonyle. Schéma 23.

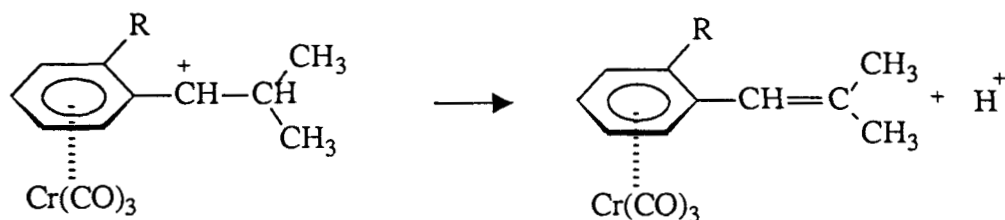


Schéma 23.

Ce type de déshydratation (18) (30) a déjà été observé, il en est de même pour des alcools tertiaires lorsqu'ils sont soumis à l'action HPF_4OMe_2 à 0°C . Schéma 24.

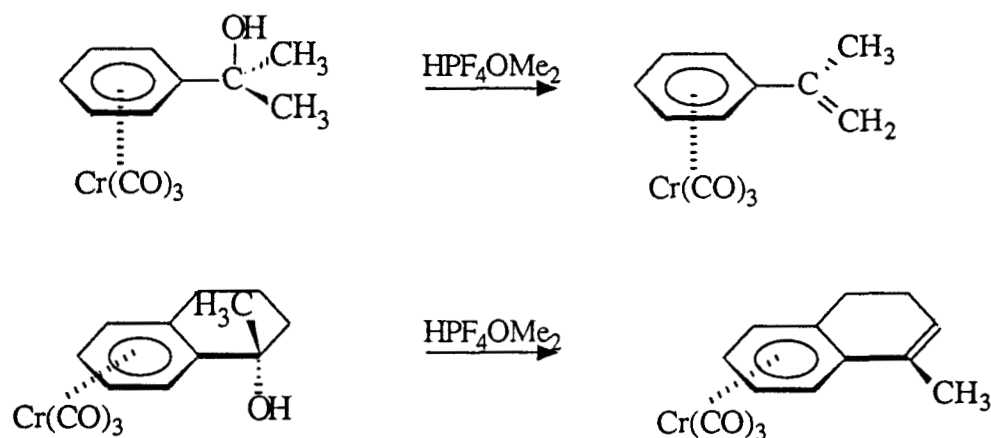


Schéma 24.

II-6-c) Duplication en éthers

La formation des éthers, lorsqu'on génère ces ions carbéniums, n'est pas nouvelle. Elle a déjà été observée pour des carbocations stabilisés par deux sites arènes chrome tricarbonyle et les auteurs formulent l'hypothèse que la formation de l'ion carbénium n'est pas totale, d'où une susceptibilité d'attaque nucléophile de l'alcool restant sur son carbocation qui donne ainsi l'éther (20). Schéma 25.

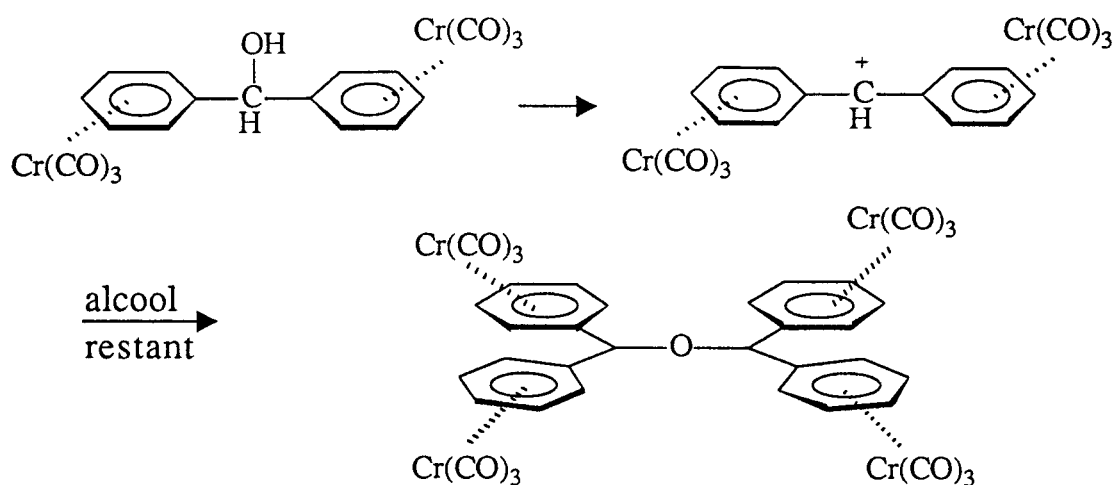


Schéma 25.

II-7) ETUDE DES CARBOCATIONS PAR RMN

L'hypothèse de formation partielle de carbocation ne peut expliquer la formation de deux éthers diastérisomères en partant des alcools (RR, SS).

Nous étions obligés d'aborder ce problème par d'autres considérations spectroscopiques. La non équivalence des carbones ortho et méta de l'ion carbénium du para-méthyl benzyl alcool chrome tricarbonyle a permis à Cecon⁽³¹⁾ et ses collaborateurs de montrer que la rotation C_1-C_α devient difficile ; ceci peut être expliqué par une résonance importante (modèle A), et par une stabilisation anchimérique du métal (modèle B). Schéma 26.

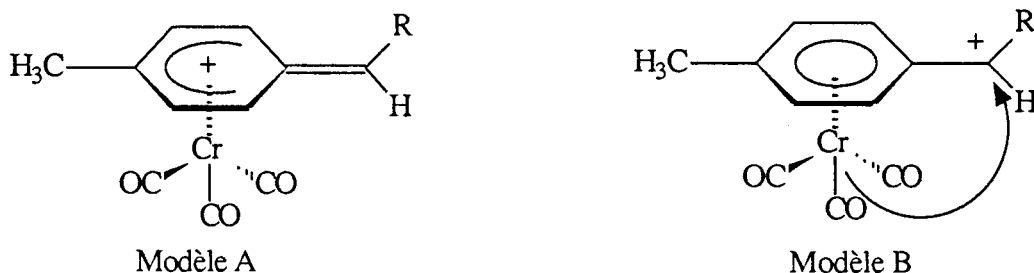


Schéma 26.

Les mêmes modèles ont déjà été étudiés par Olah et Coll (32) pour le cation phényl diethyl carbénum chrome tricarbonyle, dans lequel le métal prend le 1/3 de la charge positive. Schéma 27.

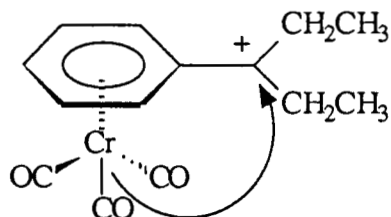


Schéma 27.

Ces résultats bibliographiques nous permettent de suggérer la formation de deux entités chargées dans le cas des alcools orthosubstitués. Schéma 28.

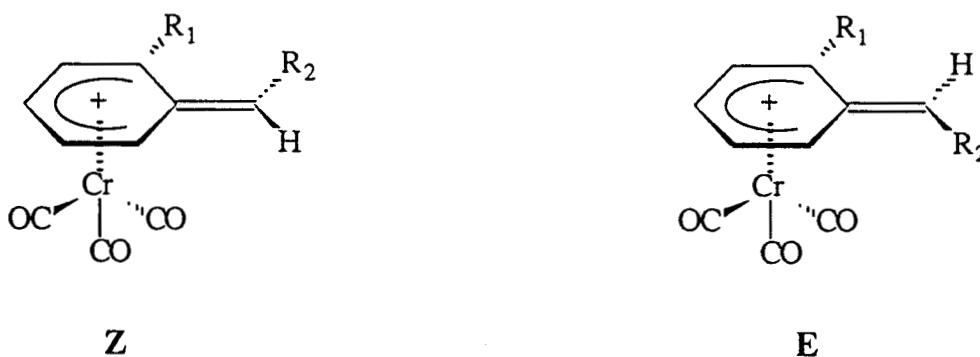
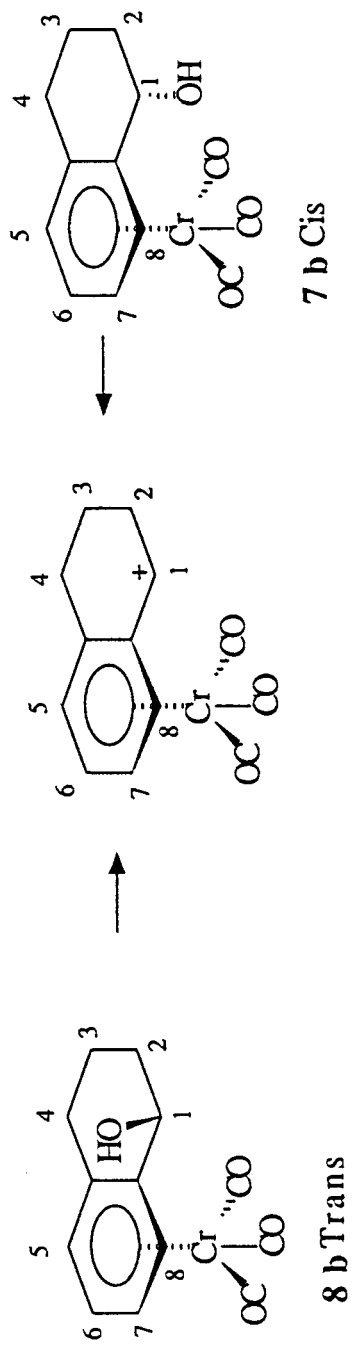
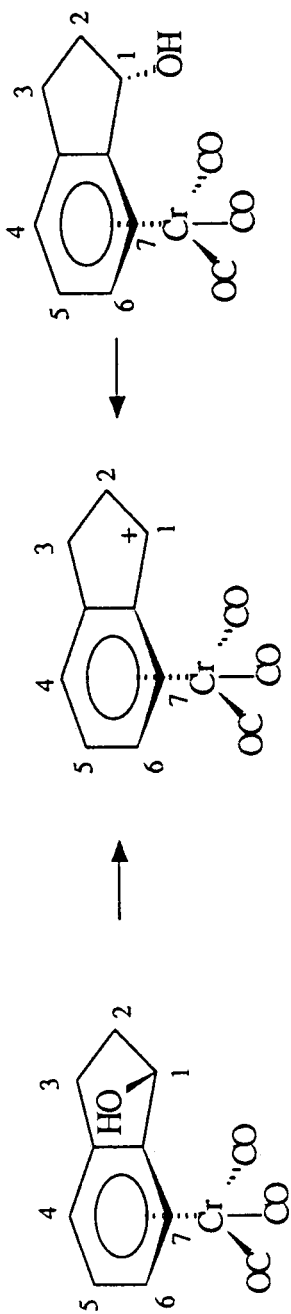


Schéma 29.

Cette hypothèse peut être vérifiée par une étude RMN des carbocations ; en effet, à basse température (en dessous de -20°C), les ions carbéniums ont une durée de vie suffisamment longue pour être étudiés en RMN (31) (32).

Nous avons étudié deux paires de complexes en série cyclique et deux paires en séries acycliques :

On dissout l'alcool dans le chlorure de méthylène deutéré, on refroidit à -30°C , l'ajout de HSO_3F génère le carbocation de coloration violette intense.



II-7-a) Série cyclique

En série cyclique, l'étude RMN de C^{13} effectuée sur les deux diastéréoisomères endo et exo de l'indan-1-ol et du tétrahydronaph-1-ol chrome tricarbonyle montre des résultats similaires, ce qui prouve que l'entité chargée est la même Tableau 5 et 6. Schéma 30.

Tableau 5

Carbone	Indan1-ol CTC trans	Indan1-ol CTC cis	indanium CTC
C1	74.15	75.12	140.14
C2	34.79	33.69	34.57
C3	28.14	29.39	30.05
C3a	116.17	115.04	114.45
C4	94.80	93.72	99.58
C5	90.47	91.37	98.37
C6	88.94	90.65	101.03
C7	87.44	89.15	98.53
C7a	115.07	111.19	133.70
CO(Cr)	232.95	232.59	226.137

Tableau 6

Carbone	Tétrahydronaph t-1-ol CTC trans	Tétrahydronaph t-1-ol CTC trans	Tétrahydronaph tilium CTC
C1	67.17	66.65	134.94
C2	31.62	32.20	27.35
C3	28.09	27.58	26.78
C4	17.16	19.27	20.39
C4a	109.82	113.79	110.98
C5	94.36	95.08	99.43
C6	93.46	93.38	97.81
C7	92.08	90.15	104.95
C8	91.05	88.96	97.30
C8a	108.53	111.70	126.90
CO(Cr)	232.97	233.23	227.92

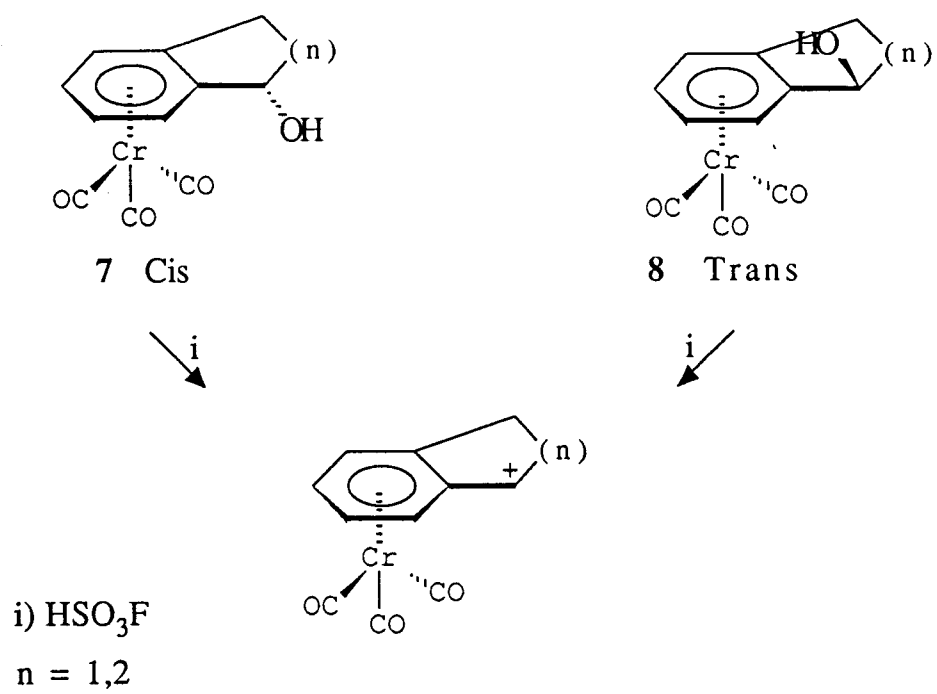
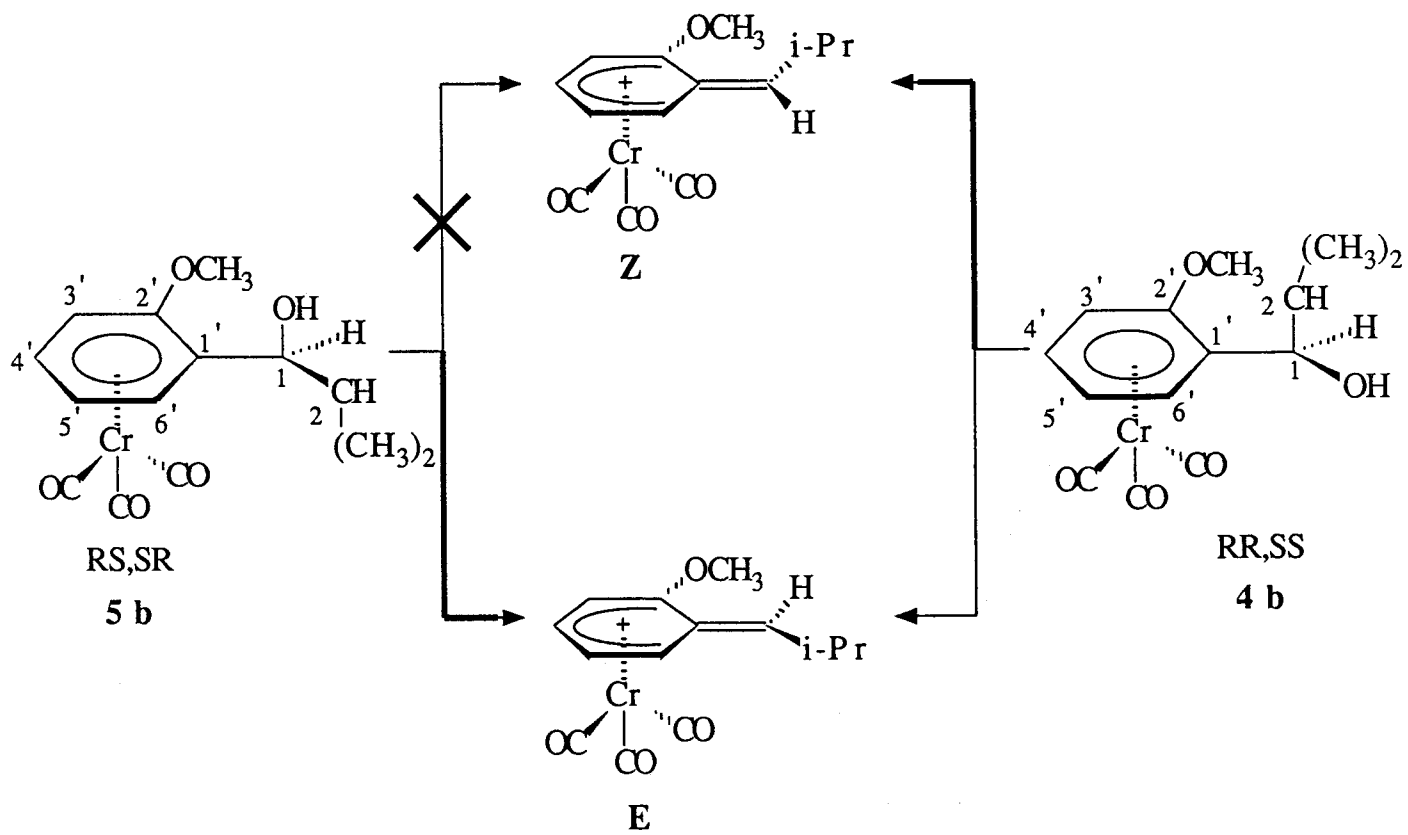
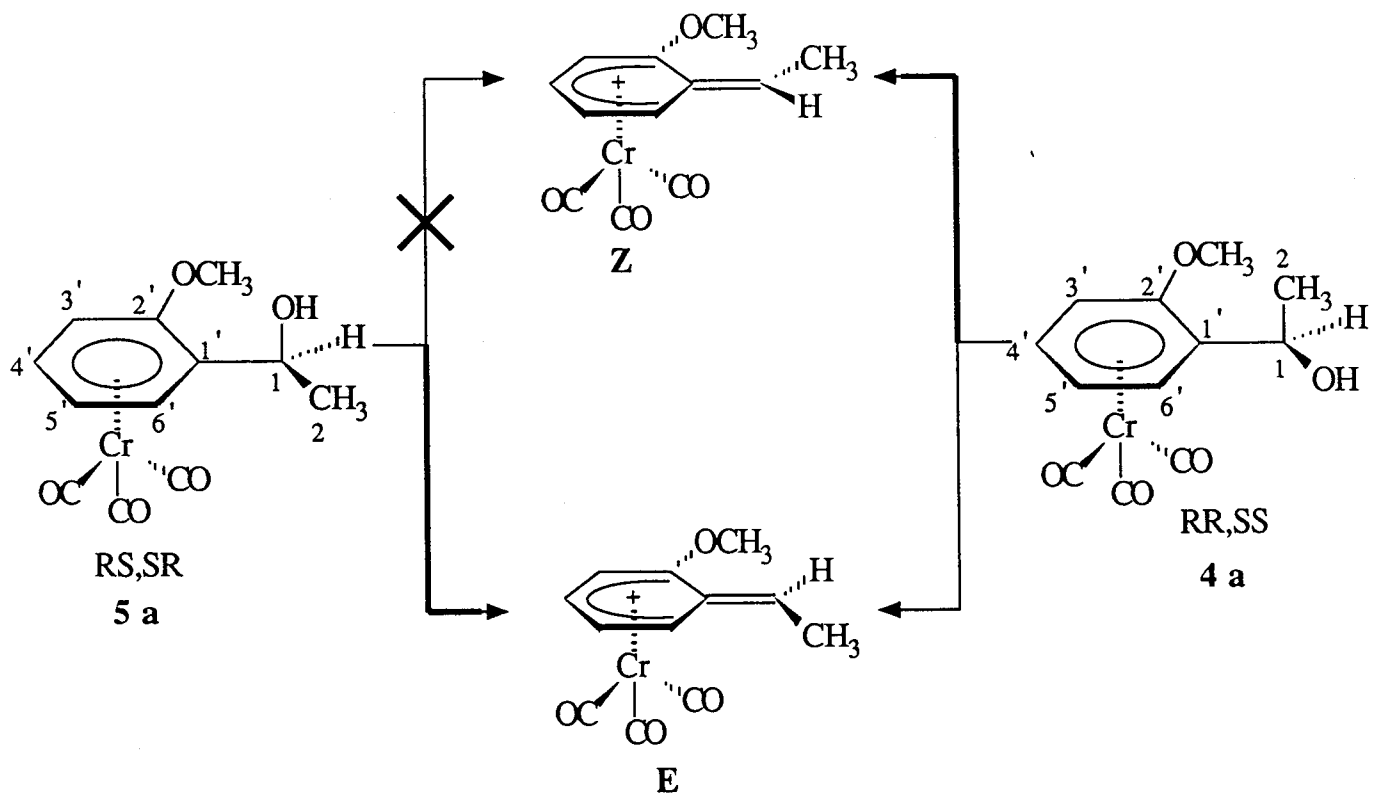


Schéma 30.



II-7-b) Série acyclique

En série acyclique lorsque $R_1 = \text{OCH}_3$ et ($R_2 = \text{CH}_3$ ou isopropyle) les spectres RMN C^{13} montrent que les alcools (RR, SS) donnent des ions carbéniums différents alors que leurs homologues (RS, SR) produisent un seul et unique carbocation. Tableau 7 et 8.

Tableau 7

Carbone	RR,SS 4 a	Carbocation E	Carbocation Z	RS,SR 5 a	Carbocation E
OCH ₃	55.84	58.12	58.12	55.93	58.01
C1	63.74	123.12	123.8	64.19	123.32
C2	23.73	16.34	16.45	21.56	16.19
C1'	106.83	104.68	105.45	103.23	104.47
C2'	141.16	153.77	157.20	141.94	153.55
C3'	73.77	79.57	78.68	73.77	79.40
C4'	91.99	97.10	97.48	93.97	96.22
C5'	85.73	96.56	97.36	84.33	96.36
C6'	93.82	101.06	102.46	94.41	100.87
CO(Cr)	233.17	227.82 228.48 228.78	227.82 228.48 228.78	232.94	228.37 228.10

Tableau 8

Carbone	RR,SS 4 b	Carbocation E	Carbocation Z	RS,SR 5 b	Carbocation E
2 CH ₃	16.67 19.14	22.63 24.85	22.62 23.87	19.15 20.32	22.79 24.98
OCH ₃	55.72	58.15	58.28	55.86	58.35
C1	70.69	134.98	133.93	78.89	135.24
C2	34.10	30.58	32.48	33.50	30.91
C1'	105.38	102.58	100,59	103.26	103.05
C2'	141.86	153.61	157.41	140.22	154.09
C3'	73.47	79.72	78.89	73.43	80.09
C4'	93.21	97.32	97.32	93.79	97.72
C5'	85.37	96.95	97.59	83.38	97.34
C6'	94.20	101.72	105.79	96.93	102.117
CO(Cr)	233.13	227.8 228.57 229.05	228.04 228.57 229.57	232.69	228.51 229.05 229.48

Donc, l'entité thermodynamiquement stable est celle générée à partir des alcools (RS, SR). On l'attribue à l'isomère **E** où les groupements R₁ et R₂ sont les plus éloignés possibles. Schéma 31.

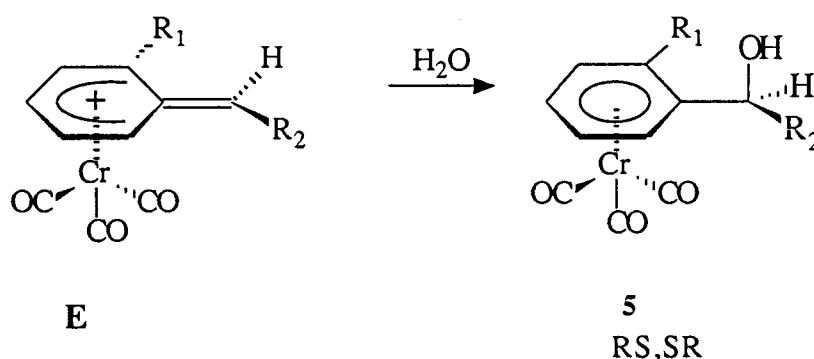


Schéma 31.

Les alcools (RR, SS) donnent les deux isomères possibles. Un dosage en RMN sur les groupements méthoxy nous a permis d'évaluer les proportions des isomères **Z** et **E** qui sont respectivement de 87% et 13%. Schéma 32 .

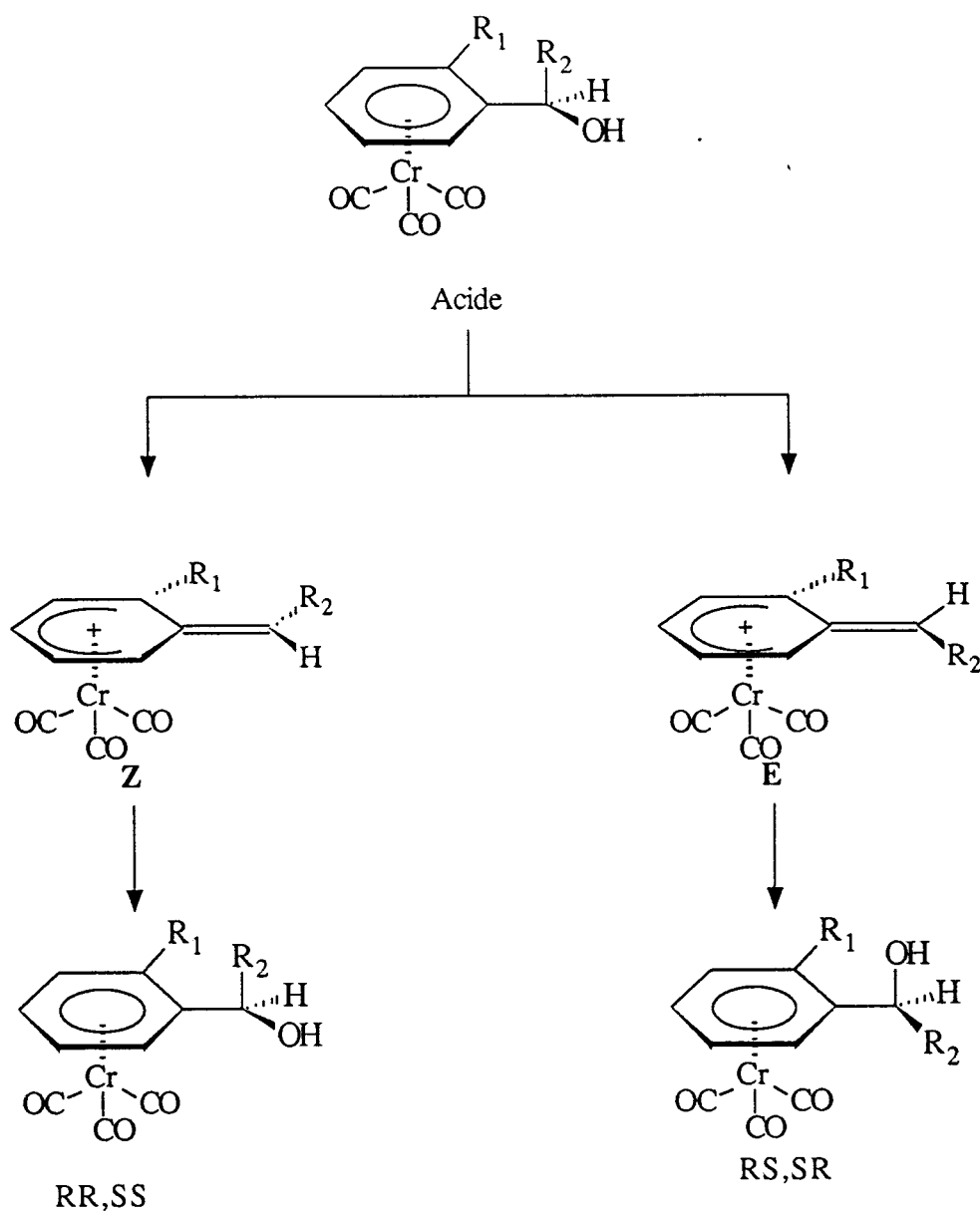


Schéma 32.

Ce résultat nous permet d'expliquer sans ambiguïté la formation d'éthers diastéréoisomères, l'inversion de configuration des alcools (RR, SS) et la rétention de configuration pour leurs homologues (RS, SR).

La duplication en éther(s) des carbocations est observé quand R = isopropyloxy, ceci peut être expliqué par une hydrolyse lente donnant l'alcool (ou les alcools) qui attaque(nt) alors le(s) carbocation(s).

II- 8) CONCLUSION

Les alcools diastéréoisomères en série acyclique se comportent d'une manière différente, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un acide fort.

Cela est la conséquence de la présence de deux carbocations différents : isomère E et isomère Z.

Nous avons montré que les alcools (RR,SS) donnent les deux isomères de carbocations , alors que les alcools (RS,SR) ne donnent qu'une espèce de carbocation E.

En série cyclique les indan-1-ol et les tétrahydronapht-1-ol cis et trans génèrent les mêmes carbocations.

**TRANSPOSITION DE WITTIG [2,3] EN
SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE**

La transposition de WITTIG en série arènes chrome tricarbonyle n'a jamais été étudié. Il se crée une chiralité benzylique lors de la transposition.

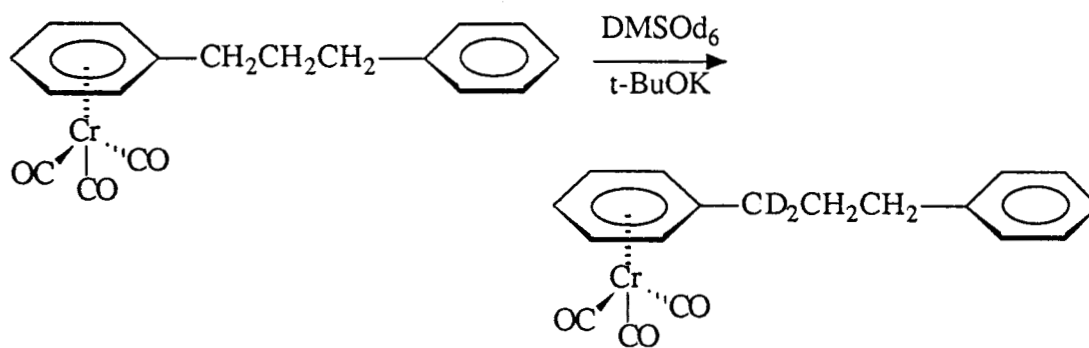
Les éthers peuvent avoir préalablement une chiralité métallocénique, d'où l'intérêt de l'étude de la diastéréoisomérie de ce réarrangement.

III-1) STABILISATION DES CARBANIONS BENZYLIQUES

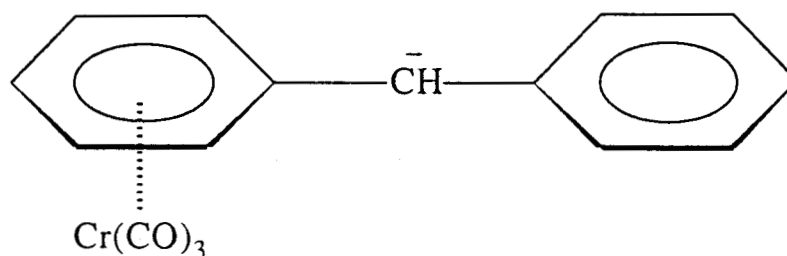
La complexation d'un arène par le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ provoque une diminution de la densité électronique, comparable à celle d'un groupement nitro.

L'effet attracteur du $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se traduit, entre autres facteurs, par une augmentation de l'acidité des protons benzyliques des arènes chrome tricarbonyle. Celle-ci a été mise en évidence par Tranhowsky et Card. (4).

Le 1-phényl chrome tricarbonyle 3-phényl propane en présence de $t\text{-BuOK}$ dans le DMSO-d_6 échange uniquement les protons benzyliques du phényle complexé (4). Schéma 33.



Des carbanions benzyliques stabilisés par le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ont été mis en évidence en RMN du C^{13} (33). Schéma 34.



Intervention du métal dans la stabilité des carbanions

Il a été démontré que lors de la formation d'un anion benzylique, il se formait une double liaison entre le carbone C₁ de l'arène chrome tricarbonyle et le carbone en α . La charge est portée par la partie complexée (34). Schéma 35.

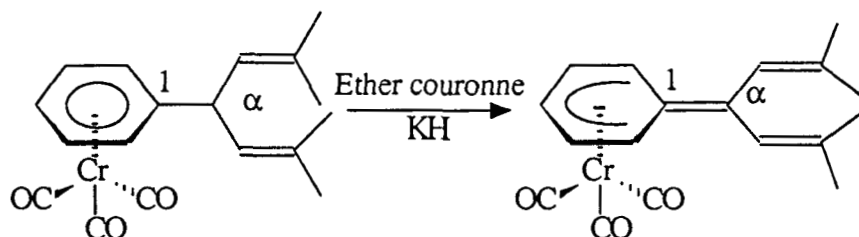


Schéma 35.

III-2) APPLICATION DES CARBANIONS EN SYNTHÈSE

La stabilité des carbanions benzyliques est accentuée par l'intervention du métal qui augmente leur réactivité et fait d'eux des intermédiaires potentiels en synthèse organique.

L'addition des carbanions benzyliques chrome tricarbonyle sur les dérivés carbonylés est régio et stéréospécifique, et donne des alcools complexés (35)(36).

Cette possibilité de fonctionnalisation a été utilisée en série stéroïdique (37). Schéma 36.

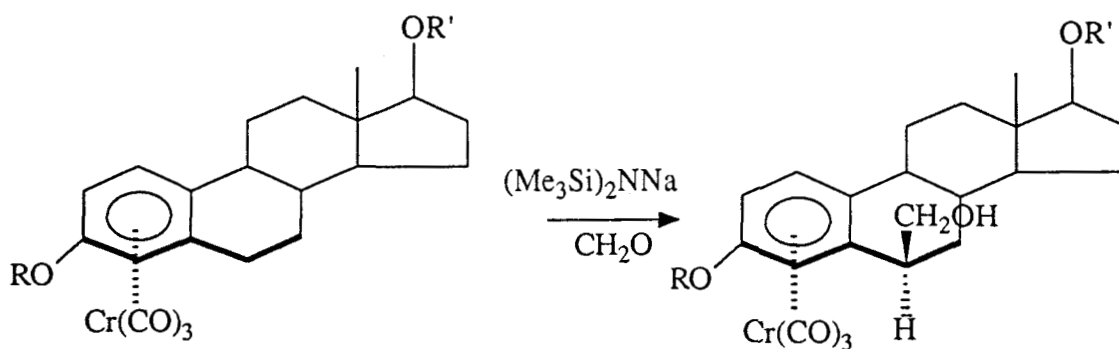
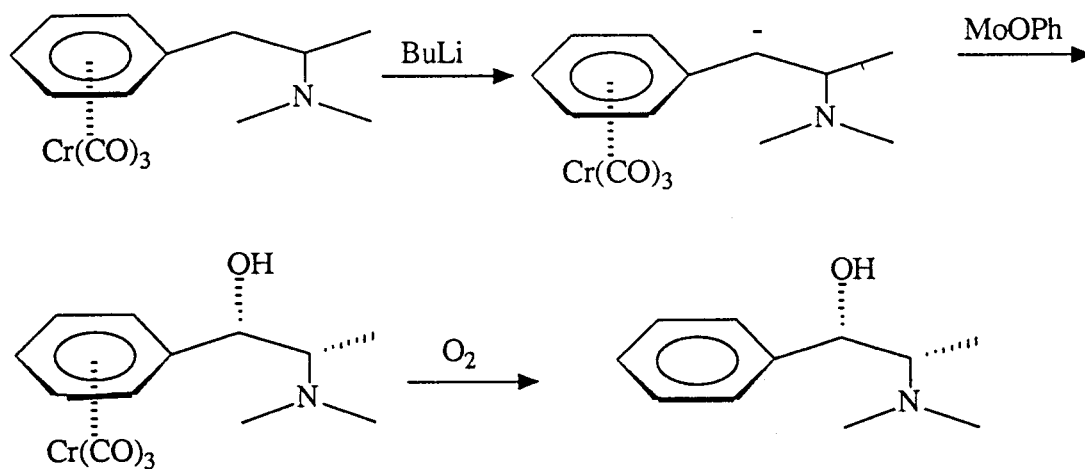


Schéma 36.

De la même manière, l'utilisation des complexes chrome tricarbonyle a permis à Davies et Coll (38) de transformer stéréospécifiquement la N,N diméthyl amphétamine en N-méthyl pseudo éphédrine, d'intérêt pharmaceutique via un traitement au butyl lithium suivi d'une attaque électrophile de la N,N-diméthyl amphétamine. Schéma 37.



MoOPH = Oxydiperoxymolybdenum(pyridine)hexamethylephosphoramide

Schéma 37.

Récemment les mêmes auteurs ont utilisé les carbanions benzyliques chrome tricarbonyl, pour une conversion énantiosélective de (+) amphétamine en (+) (1R, 3S, 4S) et (-) (1S, 3R, 4R) 1, 2, 3, 4 -tétra méthyl tétrahydroisoquinolines (39). Schéma 38.

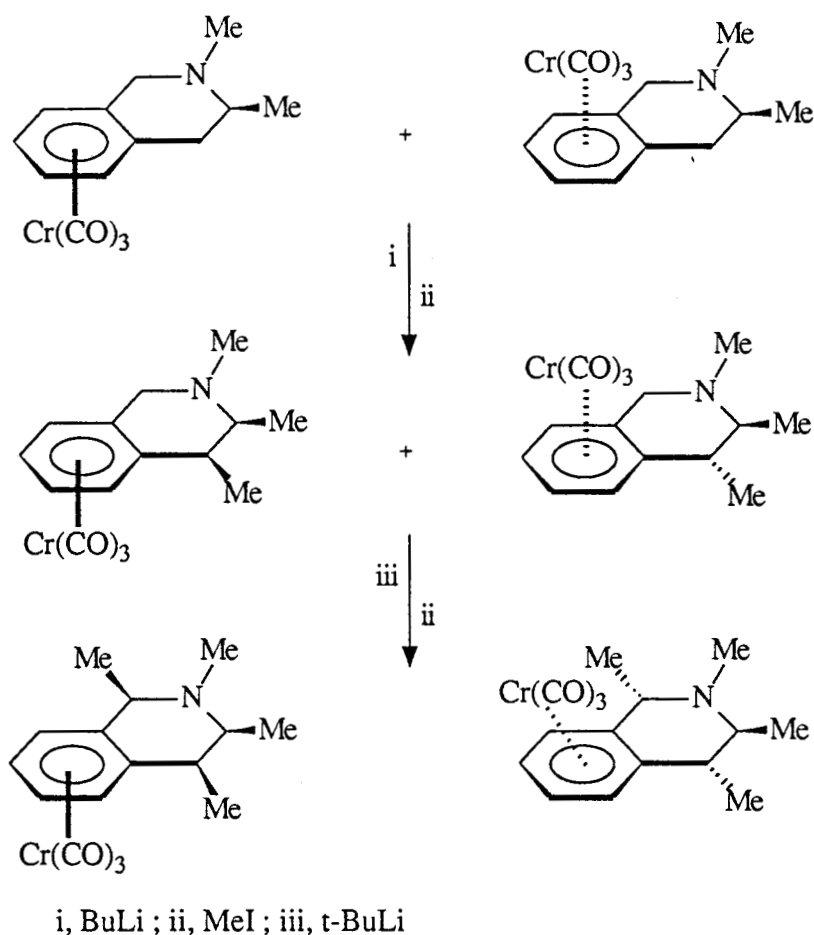


Schéma 38.

III-3) TRANSPOSITION DE WITTIG

Le réarrangement sigmatropique [2,3] est d'un grand intérêt en synthèse organique (40)(41) et constitue une étape clef pour l'obtention de produits naturels.

III-3-a) Synthèse de produits naturels

C'est ainsi que des éthers cycliques ayant un groupe propargylique donnent après transposition des alcools qui, par contraction, donnent des lactones(42). Schéma 39.

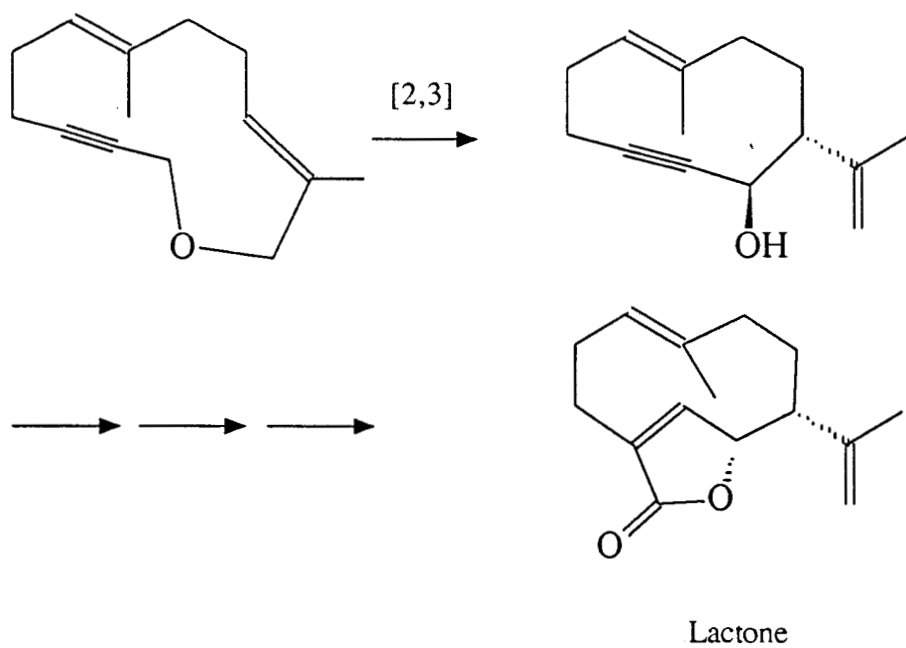


Schéma 39.

De la même manière, Ikekawa et collaborateurs utilisent le réarrangement sigmatropique [2,3] comme étape intermédiaire pour la synthèse du pétrostérol (43). Schéma 40.

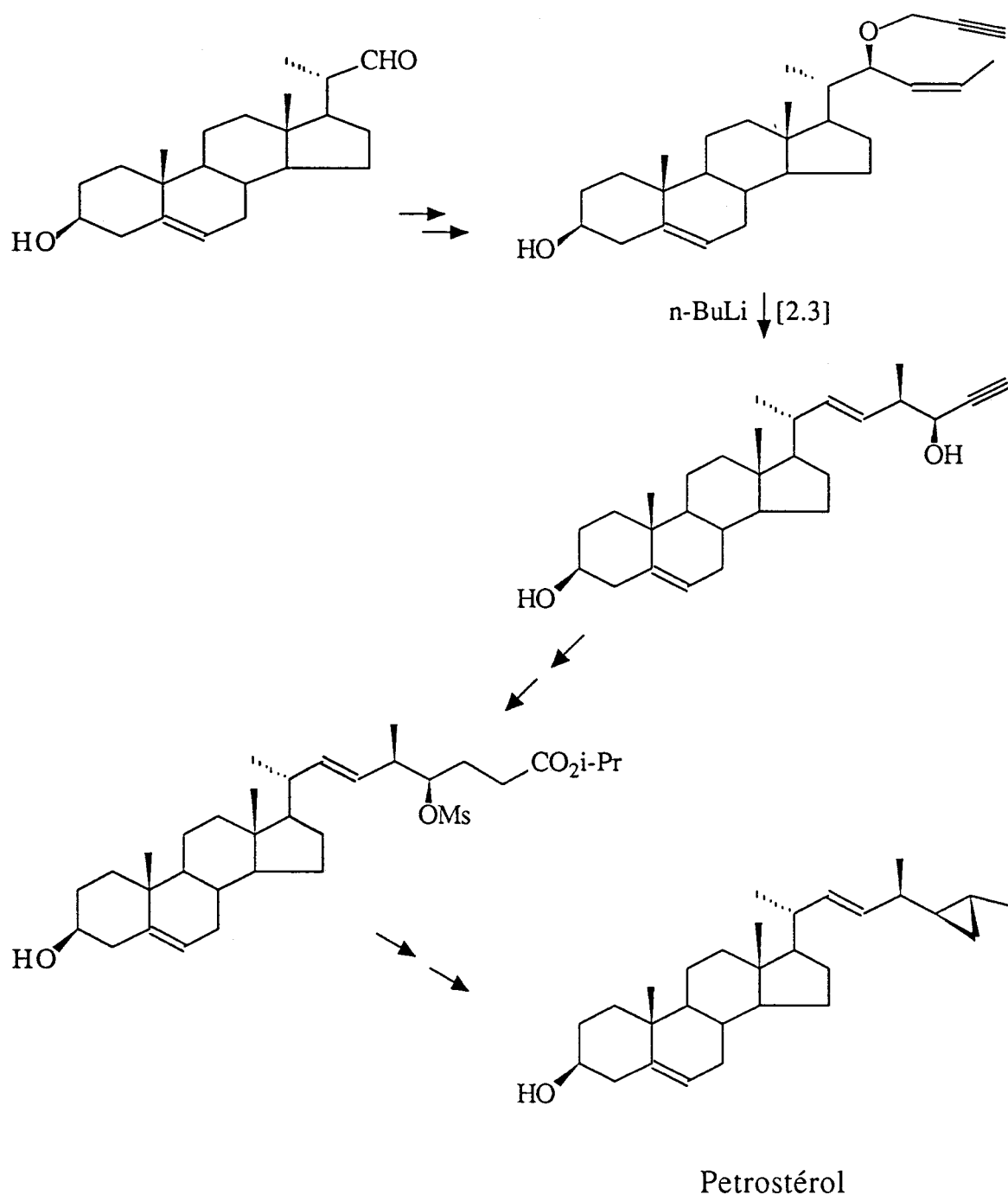


Schéma 40 .

III-3-b) Application du réarrangement [2,3] de Wittig en synthèse asymétrique

La transposition de Wittig a été et reste largement utilisée en synthèse asymétrique, car elle permet un transfert de chiralité⁽⁴⁴⁾. Schéma 41.

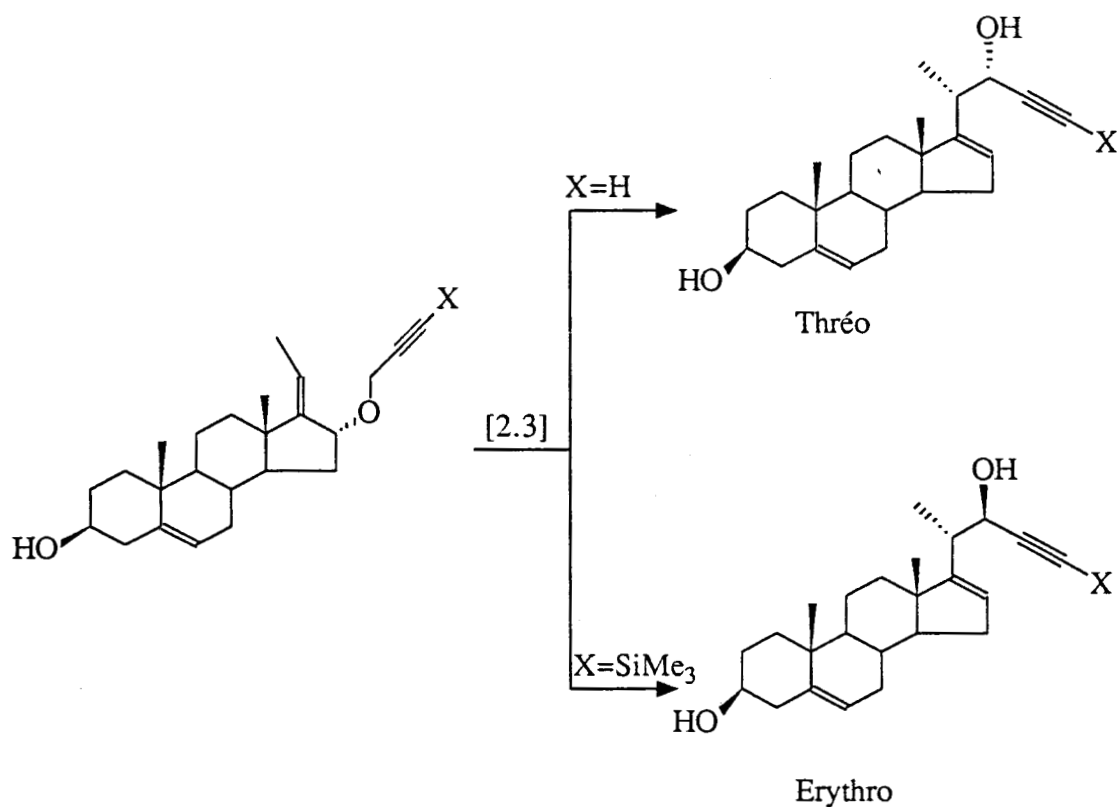


Schéma 41.

III-3-c) Aspect général de la transposition de Wittig

Le réarrangement sigmatropique [2,3] met en jeu six électrons via un état de transition cyclique à cinq chaînons. Schéma 42.

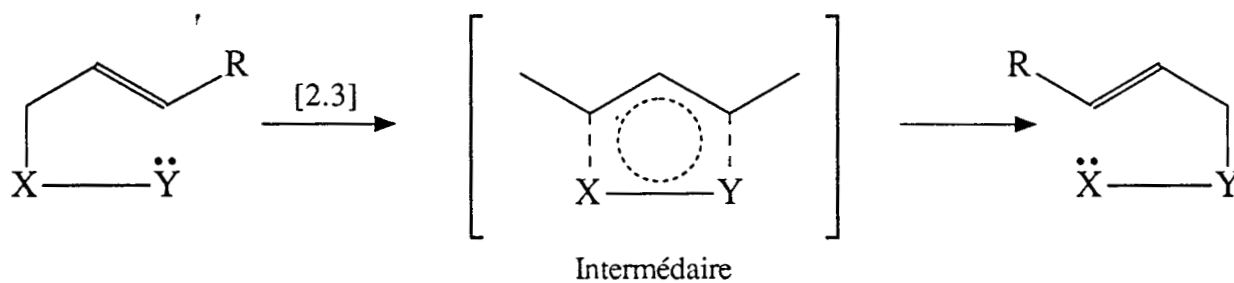


Schéma 42.

Cette transposition s'applique à plusieurs molécules porteuses de paire d'atomes (X,Y). "Y" peut être un atome avec une paire d'électrons ; un anion ou un ylide et "X" un atome d'oxygène, de soufre.....

Lorsque X = S la vitesse de réarrangement est liée au groupement

Y : $\Phi\text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li} > \text{CH}_2\text{CN} > \text{COCH}_3$ et aussi à R : $\text{Ph} > \text{H} > \text{CH}_3$ pour Y : CO_2Et et CN (40).

III-4) REARRANGEMENT SIGMATROPIQUE [2,3] EN SERIE ARENES CHROME TRICARBONYLE

Cette partie de notre travail porte sur le réarrangement sigmatropique [2,3] de Wittig avec "Y" carbanion benzylique stabilisé par le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et X oxygène.

Le greffon chrome tricarbonyle stabilise les charges benzyliques (négatives et positives) et certains auteurs rapportent l'absence de réarrangement des éthers d'alkyles et de benzyles chrome tricarbonyle en présence de Butyl lithium à -40°C au bout d'une heure. La formation du carbanion est prouvée par l'alkylation en présence de dérivé halogéné (46). Schéma 43.

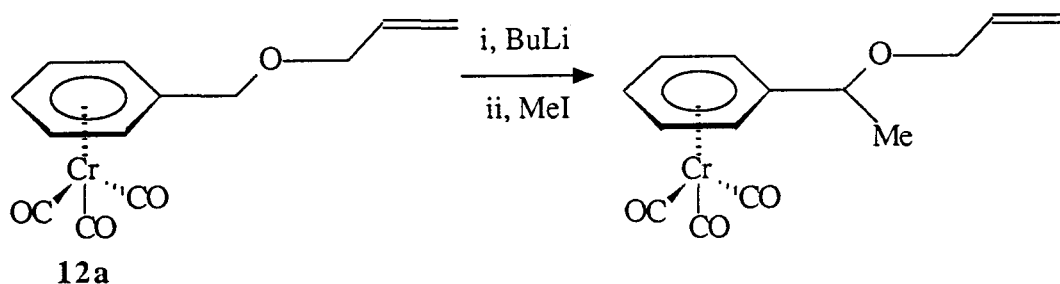


Schéma 43.

Cette absence de réarrangement était étonnante aussi nous avons repris l'étude de ces carbanions. L'éther de phényl et d'alkyle **12a** soumis à l'action d'une base (butyl lithium) à -60°C pendant 6 heures, conduit au produit de transposition avec un rendement quantitatif. Schéma 44.

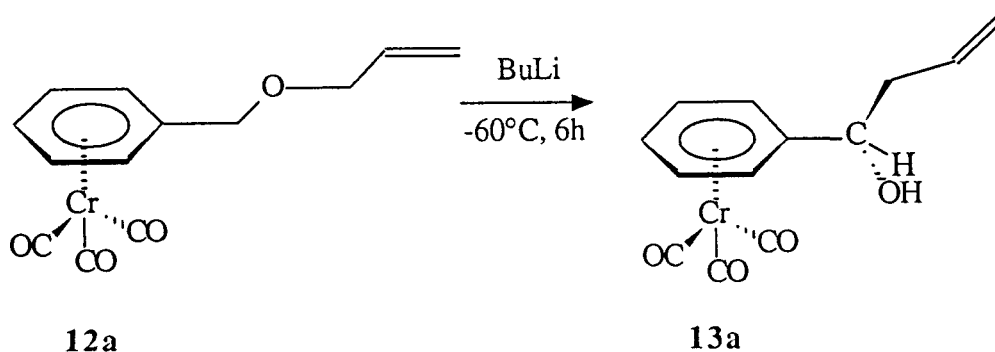


Schéma 44.

Ce résultat montre qu'à basse température la transposition de

Wittig est possible, mais qu'elle présente une cinétique lente.

Nous avons alors élargi notre étude à des éthers orthosubstitués chiraux. Dans ce cas la chiralité métallocénique résultant de l'introduction du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur les arènes orthosubstitués contrôle la chiralité créée en position benzylique (46).

La transposition d'éthers d'allyle et de benzyle chrome tricarbonyle orthosubstitués est diastéréospécifique, elle conduit à un seul diastéréoisomère. Schéma 45.

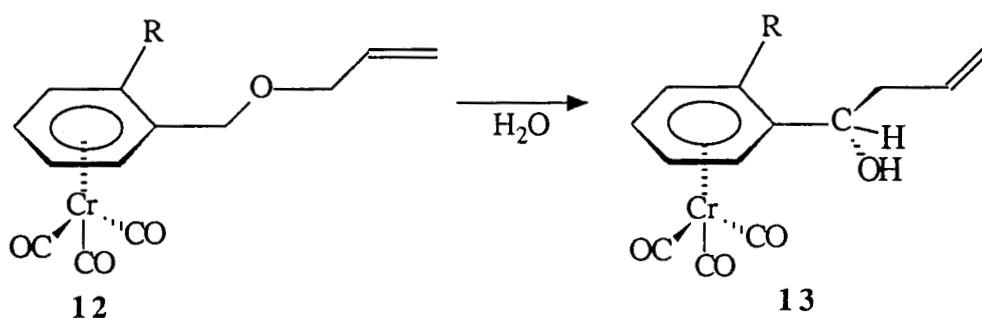


Schéma 45.

III-4-a) Détermination de la configuration relative des produits de transposition

La configuration relative du composé de transposition **13a** est établie par comparaison avec des produits authentiques **13a** et **13'a** obtenus par complexation directe de l'alcool 1-(orthométhoxyphényl) but 3-èn-1-ol(24). Schéma 46.

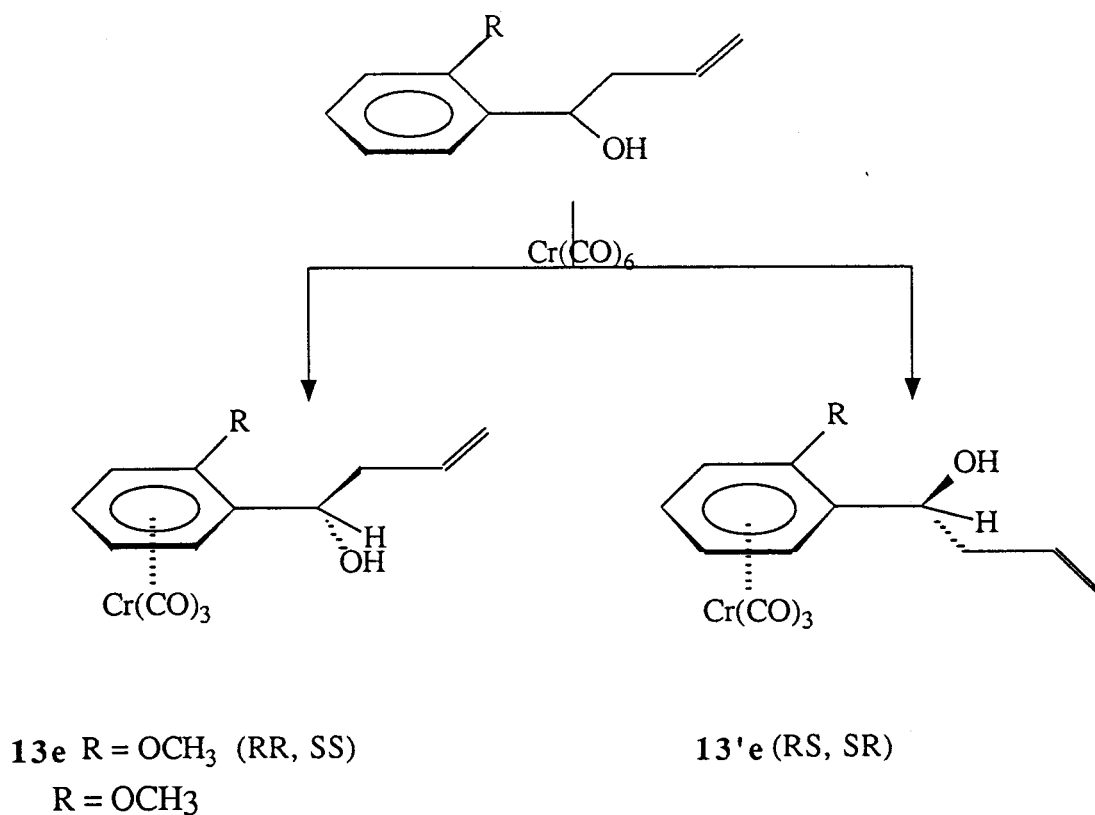


Schéma 46.

Lors de cette étude, nous avons observé une réaction compétitive du butyl lithium, lorsque le substituant sur le cycle est un groupe méthoxy, celui-ci est alors substitué par le groupement butyle. Schéma 47.

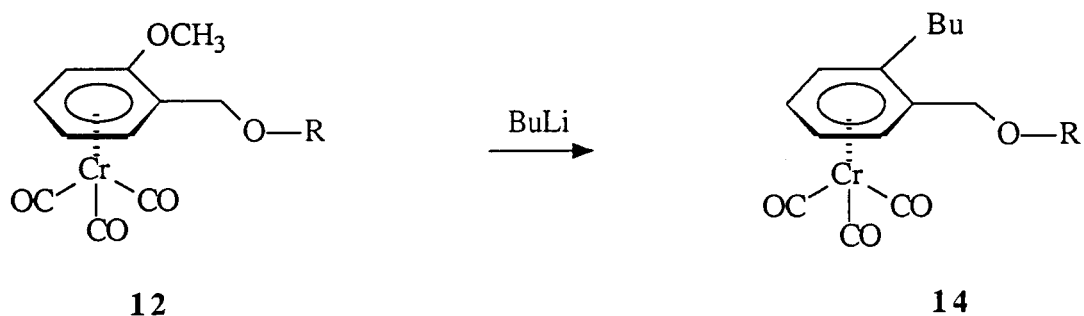


Schéma 47.

On rassemble dans le **Tableau 9** les résultats de transposition de Wittig des différents éthers d'allyle et de benzyle chrome tricarbonyle.

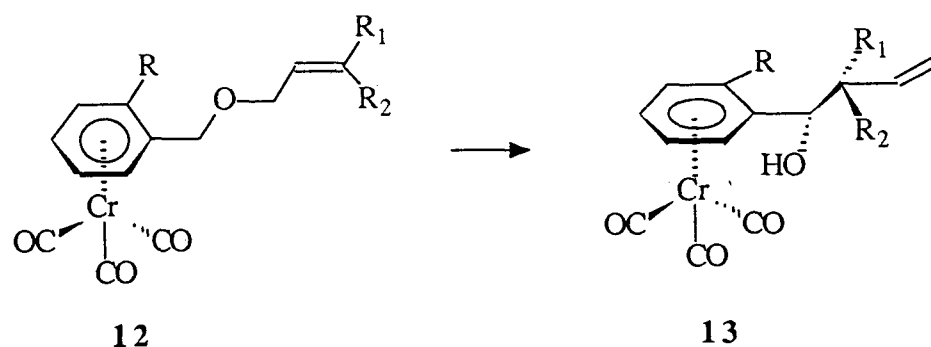


TABLEAU 9

Entrée	Ether 12	R	R ₁	R ₂	Conditions Expéri- mentales	% Rendt.	% Rendt.	% non
						en 13	en 14	transformé 12
1	a	H	H	H	6 h (-60°)	98	-	-
2	b	CH ₃	H	H	"	82	-	-
3	c	CH ₃	CH ₃	H	"	90	-	-
4	d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4 h (-60°)	88	-	-
5	d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4 h (-20°)	90	-	-
6	e	OCH ₃	H	H	20 mn (0°)	16	63	4
7	e	OCH ₃	H	H	2 h (-40°)	30	48	4
8	e	OCH ₃	H	H	4 h (-50°)	49	5	15
9	e	OCH ₃	H	H	6 h (-80°)	-	-	100

L'étude de ce tableau montre que :

- le réarrangement [2,3] est diastéréospécifique
- la vitesse de la transposition augmente avec la température
- la substitution du groupement méthoxy en ortho est facilitée par l'élévation de la température.

III-4-b) Suppression de la migration [1,2]

En série non complexée, le réarrangement [2,3] de Wittig est souvent accompagné par une migration [1,2] lorsque le groupement allyl est substitué (47). Schéma 48 a.

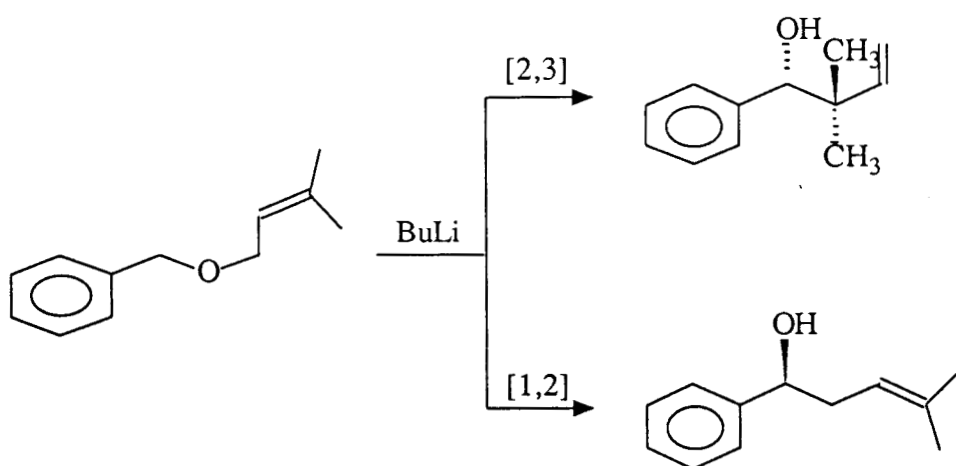


Schéma 48 a.

Nous n'avons pas observé ce type de migration [1,2] en série complexée. Schéma 48 b.

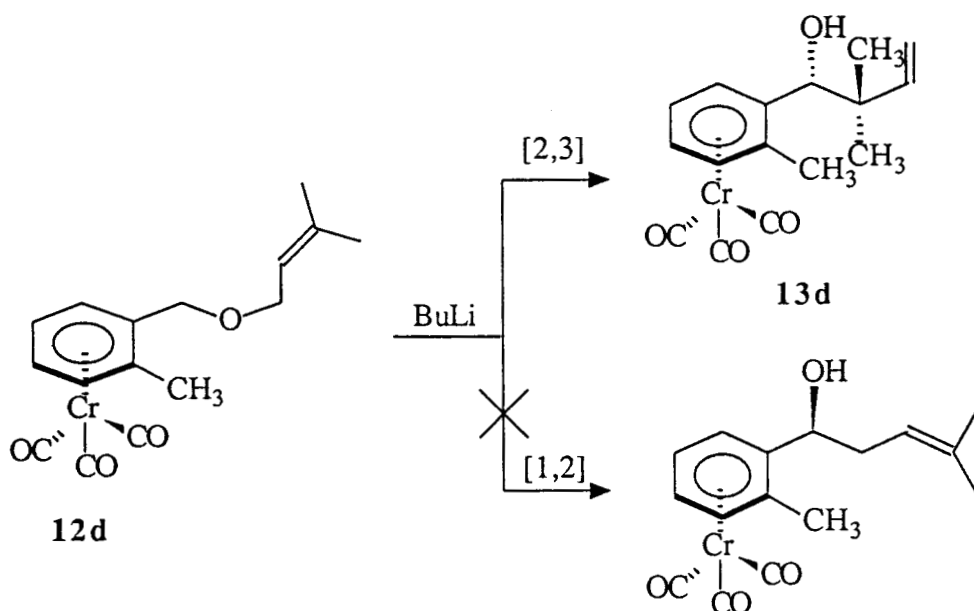


Schéma 48 b.

III-4-c) Mécanisme de la transposition

Afin de minimiser les interactions stériques dans l'état de transition la partie qui se réarrange se met dans le plan opposé du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Le groupement allyle sera alors en "exo" par rapport au métal donc, nous pouvons déduire sans ambiguïté la configuration relative du produit transposé. Schéma 49.

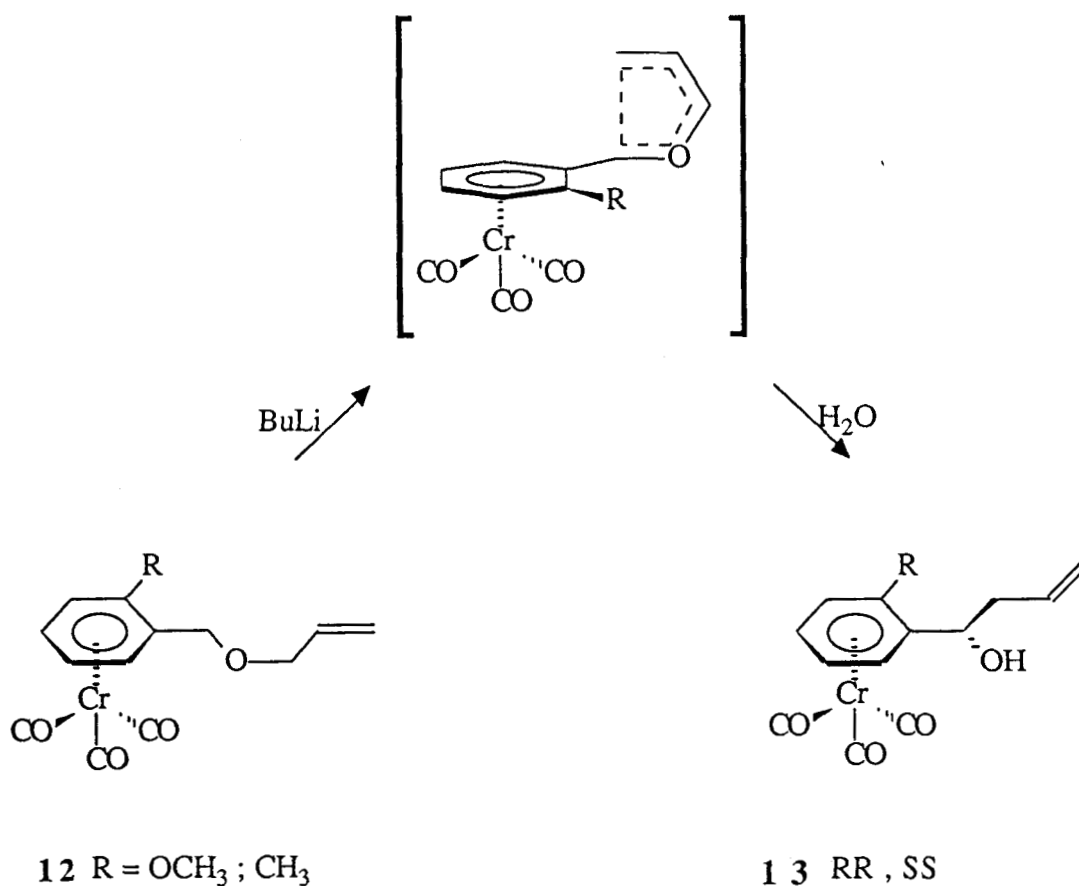


Schéma 49.

III-4-d) Extension du contrôle de la chiralité au carbone en β

Après avoir montré que la configuration du carbone en α est totalement contrôlée par la chiralité métallocénique, nous avons étendue cette étude au deuxième carbone (carbone β), en examinant la transposition des éthers **E** et **Z** de crotyle et de benzyle chrome tricarbonyle.

Les résultats de la transposition de ces éthers sont rassemblés dans le tableau 10

Pour une étude comparative, nous avons ajouté des résultats décrits en série non complexée (48)(49), et aussi une étude publiée récemment en série complexée (50). Schéma 50.

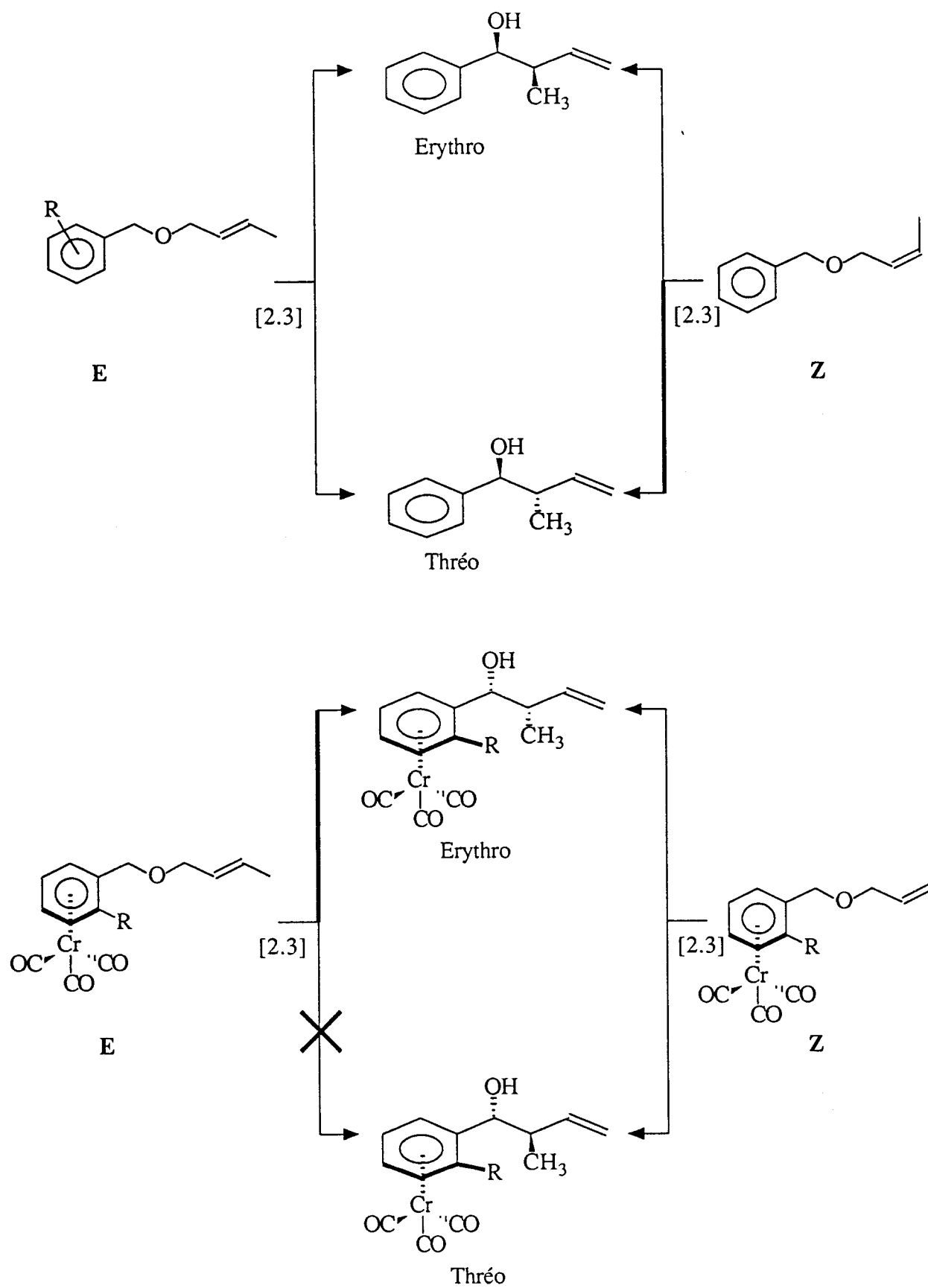


Schéma 50.

Les termes Thréo et Erythro se réfèrent à la configuration relative des carbones α et β (abstraction faite de la chiralité métallocénique).

TABLEAU 10

Entrée	Ether 12 R	E/Z	Thréo: Erythro	Conditions opératoires	Ref
1	H	E	50 : 50	Pas de précisions	48
2	H	Z	0 : 100	„	48
3	H	E	66 : 34	1:1 THF/ Ether	49
4	H	93 : 7	37 : 63	„	49
5	H	93 : 7	32 : 68	1:4 THF/ Héxane	49
6	H	93 : 7	44 : 56	1:3:7 TMDEA/ Ether/ Hex	49
7	p-OCH ₃	93 : 7	51 : 49	1:1:1:2 TMEDA/Ether/Hex	49
8	p-OCH ₃	2 : 98	0 : 100	„	49
9	f : H	96 : 4	5 : 92	LDA /THF /-78°C	50
10	f : H	12 : 88	52 : 48	„	50
11	g : OCH ₃	99 : 1	3 : 97	THF/TMEDA/BuLi/-78°C	50
12	h : CH ₃	80 : 20	20 : 80	Ether/BuLi/-60°C	45
13	h : CH ₃	E	0 : 100	„	45
14	h : CH ₃	Z	59 : 41	„	45

La comparaison des résultats du Tableau 10 montre que :

- la stéréosélectivité de la transposition en série libre dépend surtout du milieu réactionnel et de sa polarité.

- La substitution du cycle aromatique par un méthoxy en para dans l'éther (Z) (Entrée 8) favorise le diastéréoisomère Erythro, par contre, dans l'éther (E), on obtient un mélange $\approx 1/1$ de diastéréoisomères Erythro et thréo.

En série complexée, la stéréochimie de la réaction ne dépend pas du milieu réactionnel, comme elle est indépendante de la substitution

du cycle aromatique, ceci a été confirmé récemment par Umera et ses collaborateurs (50).

L'éther (E) 12h donne un diastéréoisomère de configuration Erythro.

Les éthers 12h Z (entrée 14) ou enrichi en Z (entrée 10) donnent un mélange de diastéréoisomères Thréo et Erythro.

Les proportions relatives ont été déterminées par RMN et vérifiées en HPLC. Les configurations sont déduites de données bibliographiques (51)(52)(53).

Tableau 11

Alcool 13h	Carbone C ¹³ CH ₃	Proton H ¹ CH _α
Thréo	13.34 ppm	4.65 ppm J = 7.75 Hz
Erythro	17.06 ppm	4.81 ppm J = 5.54 Hz

Le contrôle stéréochimique de la réaction ne semble pas résulter de la présence du groupement R en ortho, puisque l'induction est totale lorsque R = H (entrée 9).

Le facteur responsable de l'inversion de sélectivité ne peut être que le greffon Cr(CO)₃.

III-5) ETUDE DE LA SUBSTITUTION D'UN GROUPEMENT "OR" DU CYCLE COMPLEXE

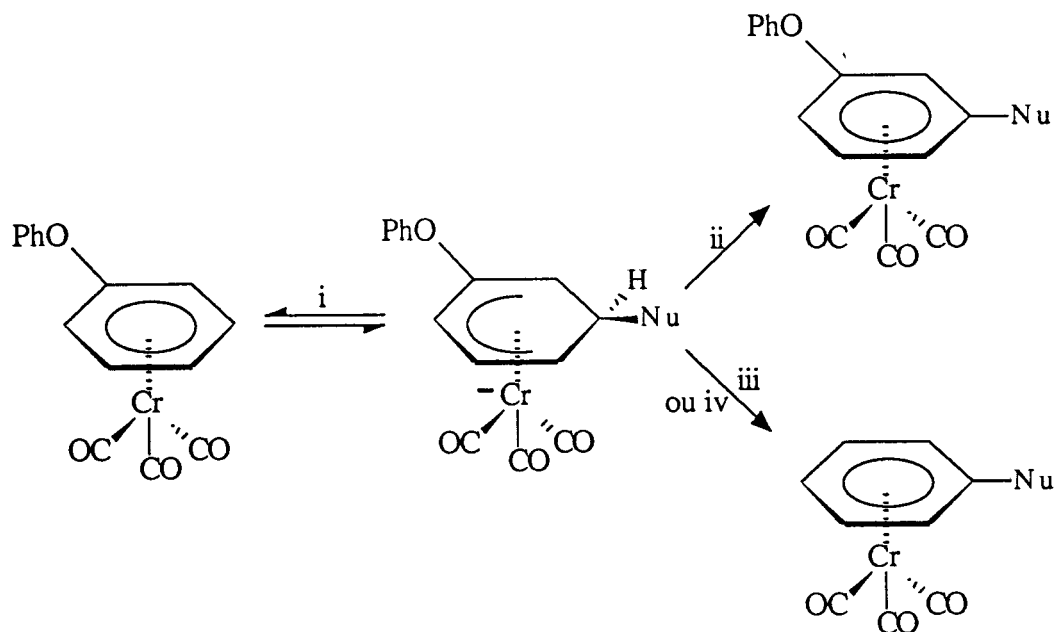
Lors de la transposition de Wittig des éthers arènes chrome tricarbonyle méthoxylés en ortho, le méthoxy est substitué par un butyle ; ce type de substitution était inattendue.

III-5-a) Substitution d'un phénoxy

La seule substitution sur un cycle complexé d'un groupe OR rapportée dans la littérature est celle d'un phénoxy, qui n'obéit pas au mécanisme que nous proposons pour un méthoxy.

Le traitement successif des complexes PhOArCr(CO)₃ par NuLi et CF₃COOH donne le produit méta substitué via une transposition 1,3 d'hydrogène suivie d'une élimination du phénol. Si une décomplexation

à l'aide de l'iode est menée des produits para substitués sont obtenus.(54).Schéma 51.



i) NuLi -78°C ii) I_2 ; iii) revenir à T° ambiante

iv: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ à -78°C

Schéma 51.

Cependant l'anisole chrome tricarbonyle reste inerte à l'action du butyl lithium dans l'éther à des températures comprises entre -50°C et la température ambiante. Schéma 52.

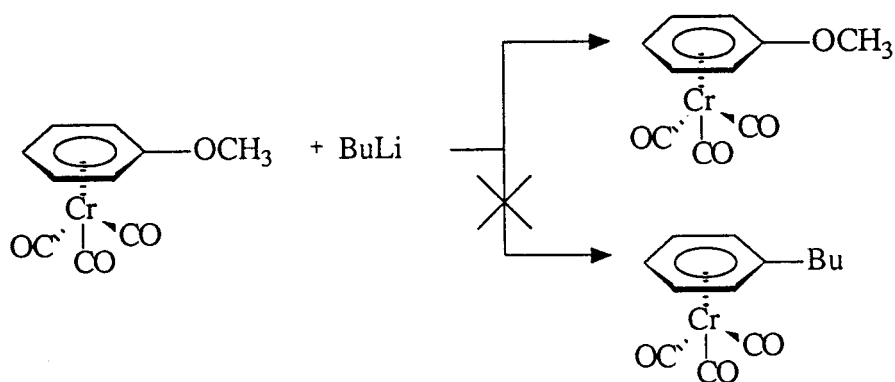


Schéma 52.

Le traitement de l'anisole chrome tricarbonyle par le n-butyl

lithium (à -35° 0,5 h.) dans l'éther donne un intermédiaire stable pendant plusieurs heures à -20°C . L'addition d'un électrophile permet alors d'obtenir un produit de substitution d'un proton benzénique (55). Schéma 53.

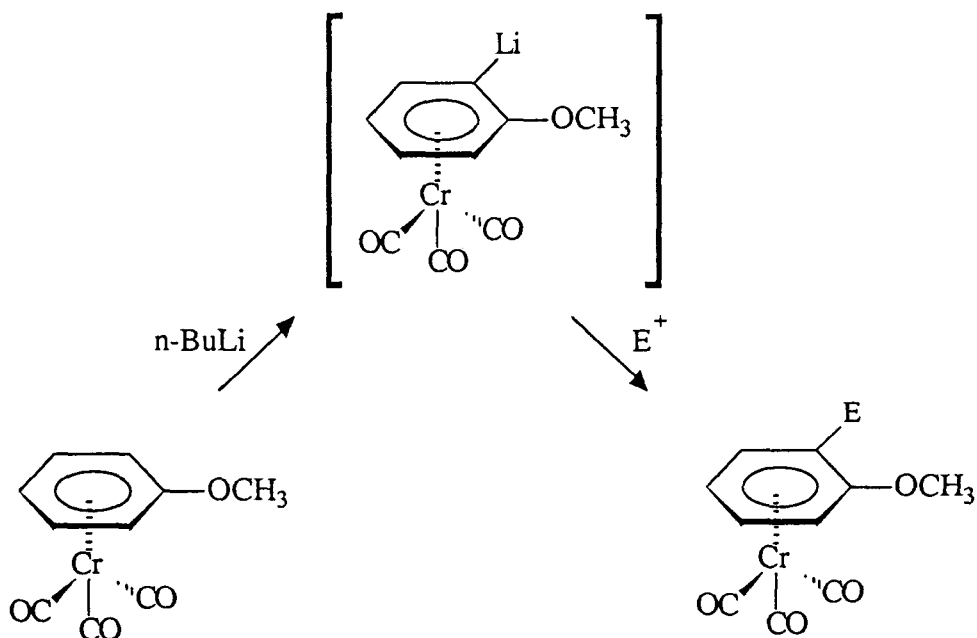


Schéma 53.

III-5-b) Mécanisme de la substitution

La substitution du méthoxy est liée à la présence d'un second oxygène sur la chaîne latérale en ortho qui stabiliserait l'état de transition par chélation intramoléculaire. Schéma 54.

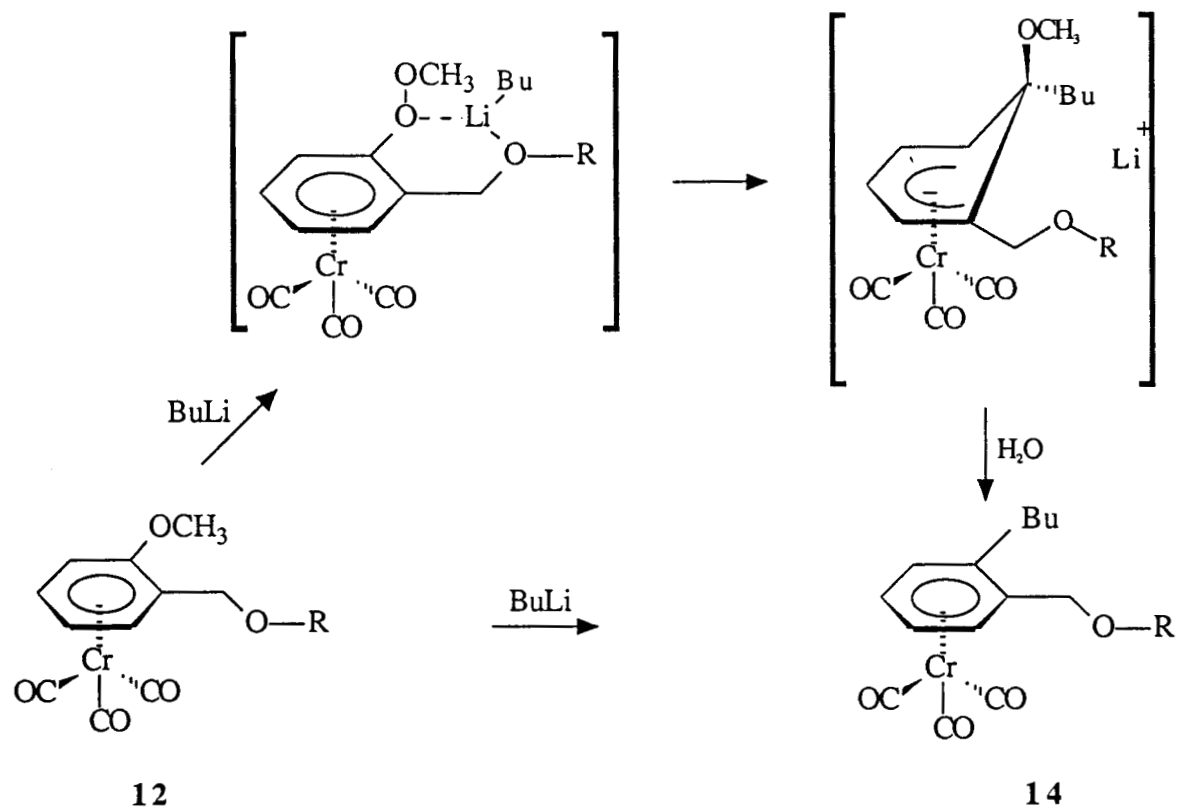


Schéma 54.

CONCLUSION:

Le réarrangement de Wittig [2,3] des éthers de benzyle chrome tricarbonyl ortho-substitués et d'allyle présente une diastéréosélectivité totale. L'éther de benzyle chrome tricarbonyl ortho-substitué et de crotyle E conduit exclusivement au diastéréoisomère érythro, l'isomère Z donne un mélange de thréo et érythro.

Nous avons montré aussi que pour substituer un méthoxy du cycle aromatique orthosubstitué complexé, la présence d'un deuxième oxygène en β est nécessaire.

**CONDENSATION ALDOLIQUE EN SERIE
ARENE CHROME TRICARBONYLE
ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN CENTRE
DE CHIRALITE METALLOCENIQUE
SUR UN NOUVEAU CENTRE
D'ASYMETRIE METALLOCENIQUE**

IV-1) ALDOLISATION ET CETOLISATION

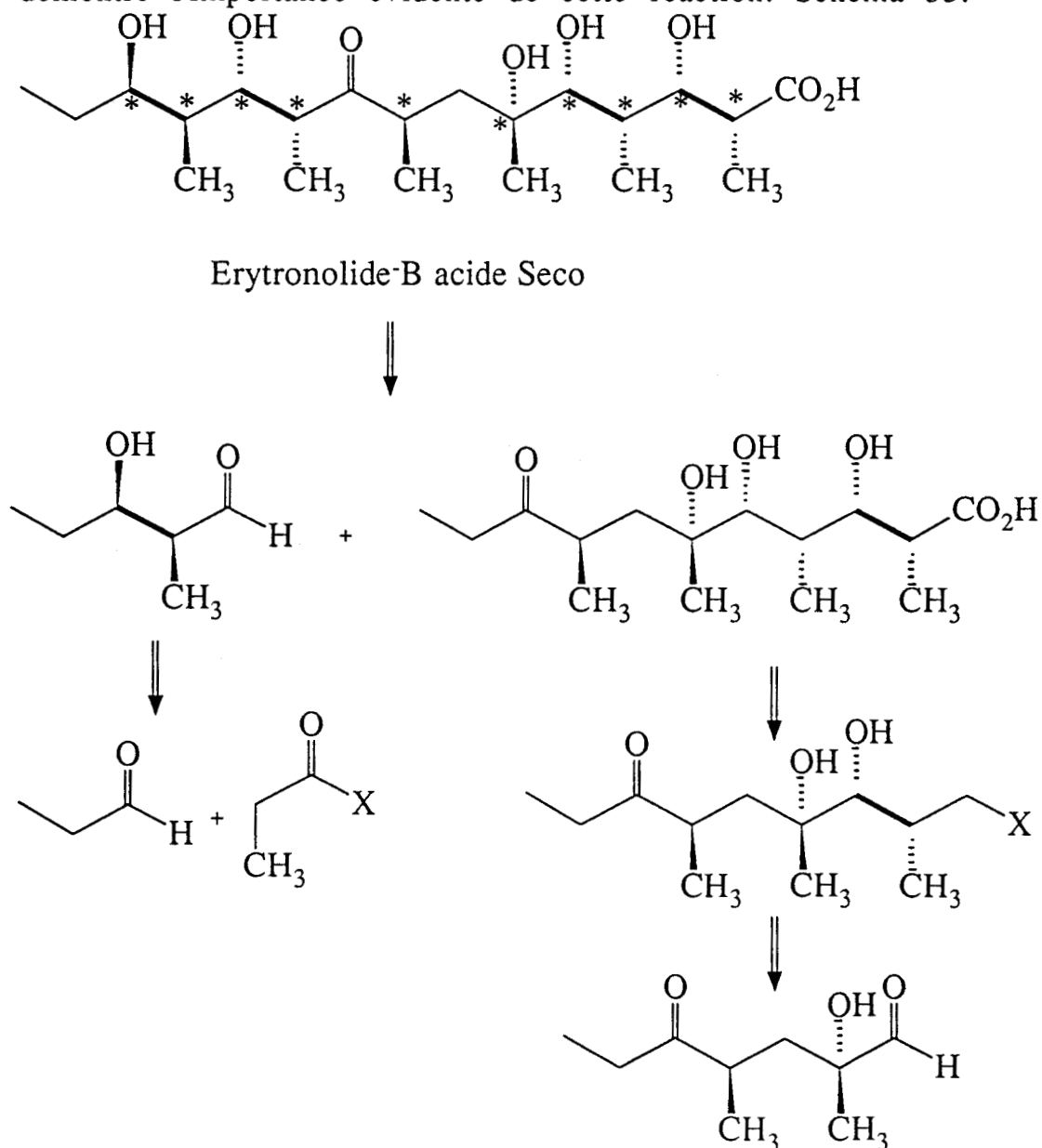
L'aldolisation (ou la cétolisation) est une réaction de base de la chimie organique ; elle consiste en la réaction entre un énolate et un aldéhyde ou une cétone (56)(57).

C'est l'une des méthodes fondamentales pour la construction de liaison en biosynthèse.

Ces dernières années la synthèse totale d'antibiotiques macrolides et d'ionophores a été réalisée grâce à cette méthode (56).

Les aglycones érythromycine, crythronolide (A) (R = OH) et erythronolide (B) (R = H) illustrent l'importance de l'aldolisation comme méthode de biosynthèse.

Lors de la synthèse de l'érythronolide B seco-Acide, dix centres d'asymétrie sont créés par des réactions d'aldolisation successives, ce qui démontre l'importance évidente de cette réaction. Schéma 55.



L'aldolisation est réalisée dans des solvants protiques avec des catalyseurs acido-basiques.

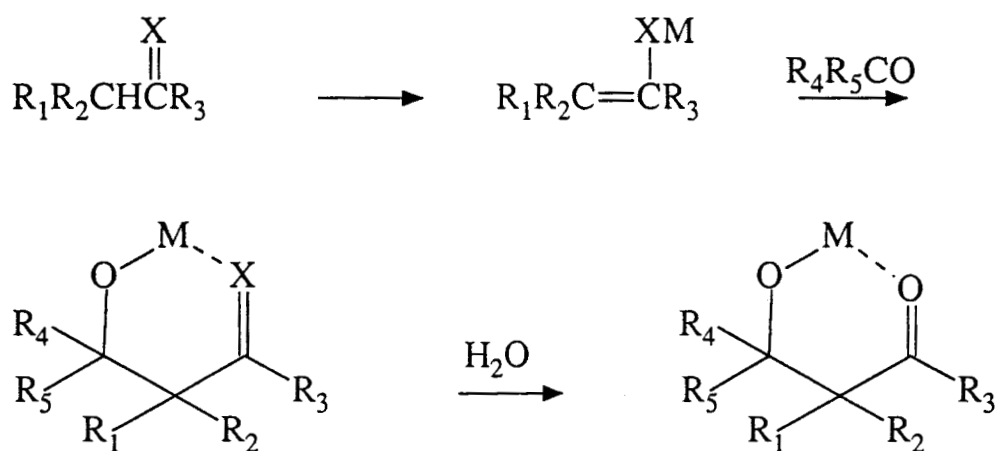
Cette méthode trouve ses limites dans la difficulté de contrôle de la stéréochimie. D'autre part lorsqu'on fait réagir deux dérivés carbonylés différents ; cette réaction s'accompagne d'auto-condensation et de polycondensation.

De plus, la présence d'acide ou de base provoque des réactions réversibles donnant des énols ou des énolates régioisomériques, qui produisent à leur tour un mélange d'aldols (58).

Ces deux dernières décennies, il s'est développé des nouvelles méthodes directes de condensation entre deux dérivés carbonylés différents (ou identiques) (56) (57).

IV-2) ASPECT GENERAL DE LA CONDENSATION ALDOLIQUE

Le principe général de la condensation aldolique est montré dans le schéma 56 .



X= O ; NR

M= Li ; Mg ; Zn ; B ; Al ; Si ; C

Schéma 56.

IV-3) STEREOCHIMIE DE L'ALDOLISATION

L'aspect stéréochimique le plus important de l'aldolisation (ou de la cétylisation) est la formation d'isomères thréo et (ou) érythro des aldols ou des cétyls(60).

Des études stéréochimiques assez importantes ont été réalisées et peuvent être résumées comme suit :

- la géométrie de l'énolate de départ (61).
- la configuration de l'aldéhyde ou de la cétylone et la taille des substituants(59).
- les conditions opératoires (la réaction pouvait être menée sous contrôle cinétique ou thermodynamique).

IV-3-a) Géométrie de l'énolate

En conditions de contrôle cinétique, la nature du stéréoisomère formé dépend de la géométrie de l'énolate. En général, l'énolate Z donne l'isomère érythro et l'énolate E donne le stéréoisomère thréo. Schéma 57.

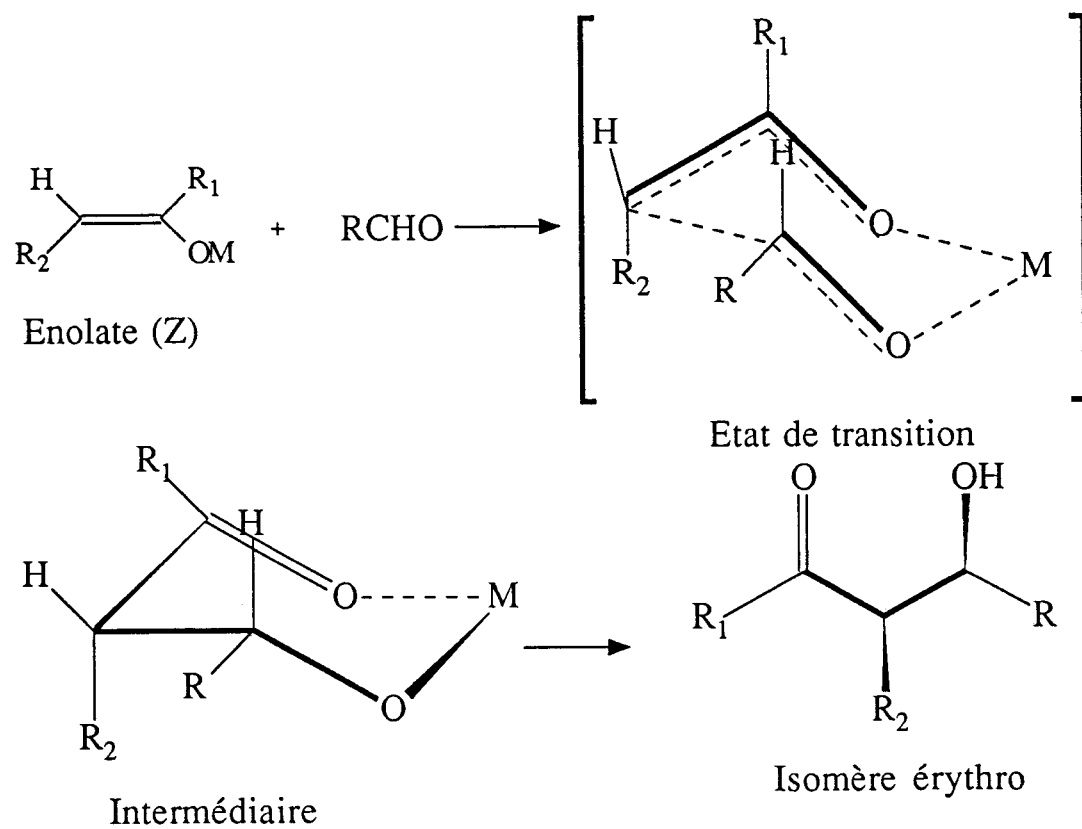
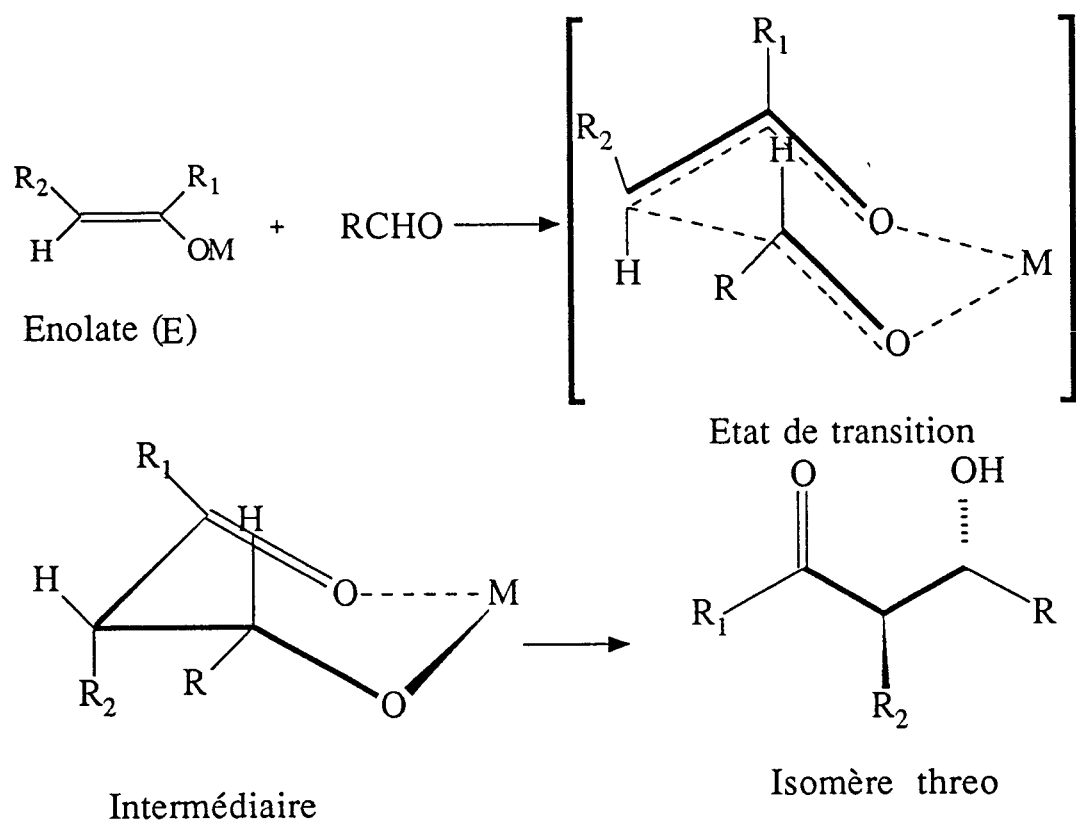


Schéma 57.

IV-3-b) Conditions thermodynamiques de l'aldolisation

Sous des conditions thermodynamiques (conditions d'équilibre), l'isomère thréo est favorisé puisque dans la forme chaise de l'intermédiaire stable il y a un maximum de substituants en positions équatoriales (62). Schéma 58.

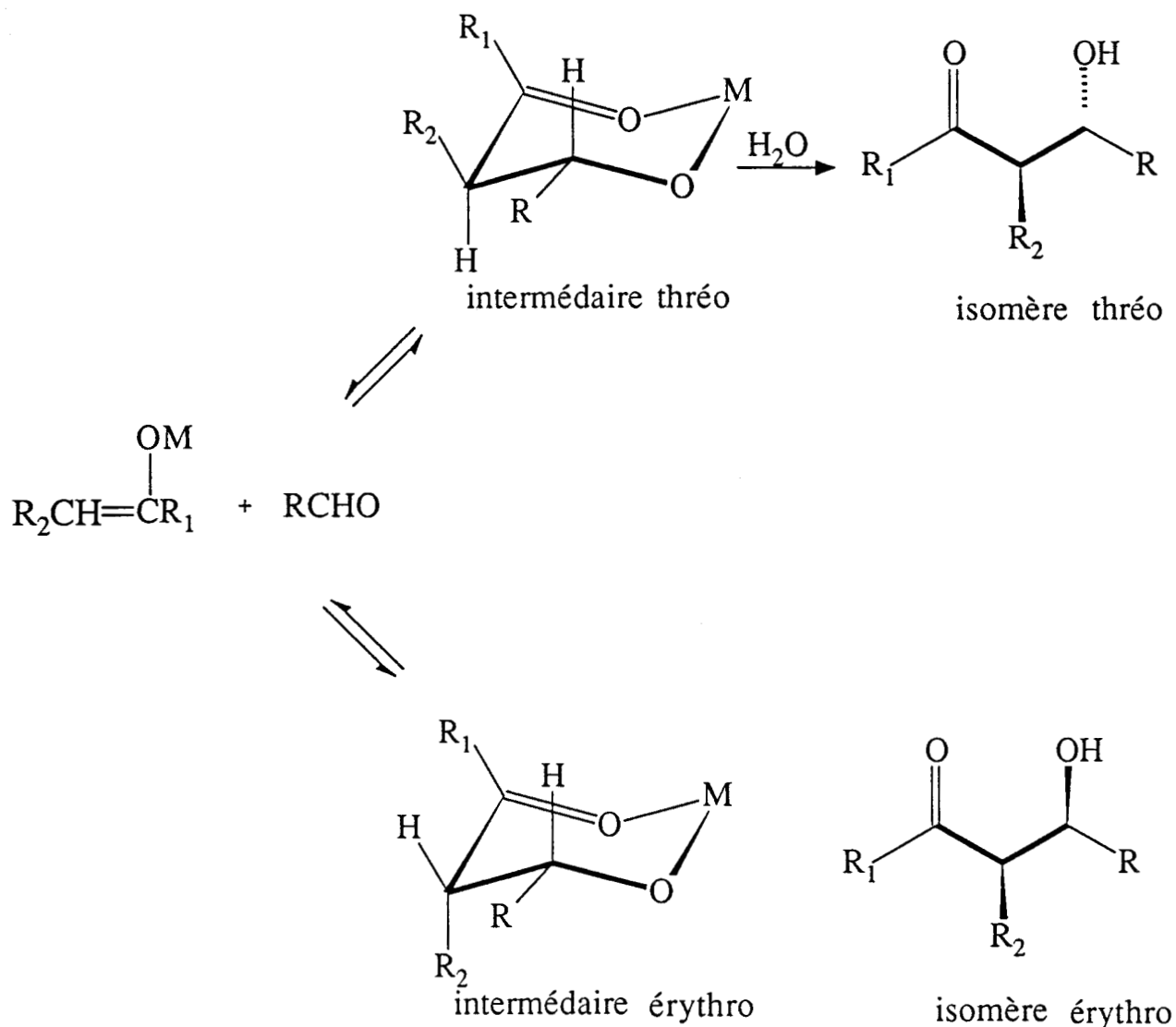


Schéma 58.

IV-3-c) Encombrement stérique de l'énolate

La réaction des énolates de lithium avec les aldéhydes est souvent menée sous contrôle cinétique. L'énolate **Z** donne l'aldol érythro et l'énolate **E** produit l'aldol thréo. Cependant, la sélectivité de la condensation dépend de la taille du groupement R ; elle est totale avec des substituants R très gros (t-Butyle, 1-adamanthyle, mésithyle et

triméthylsilyle) et diminue jusqu'à disparition lorsque R est un groupement petit, (R = éthyle, isopropyle, phényle, méthoxy,)(59). Schéma 59.

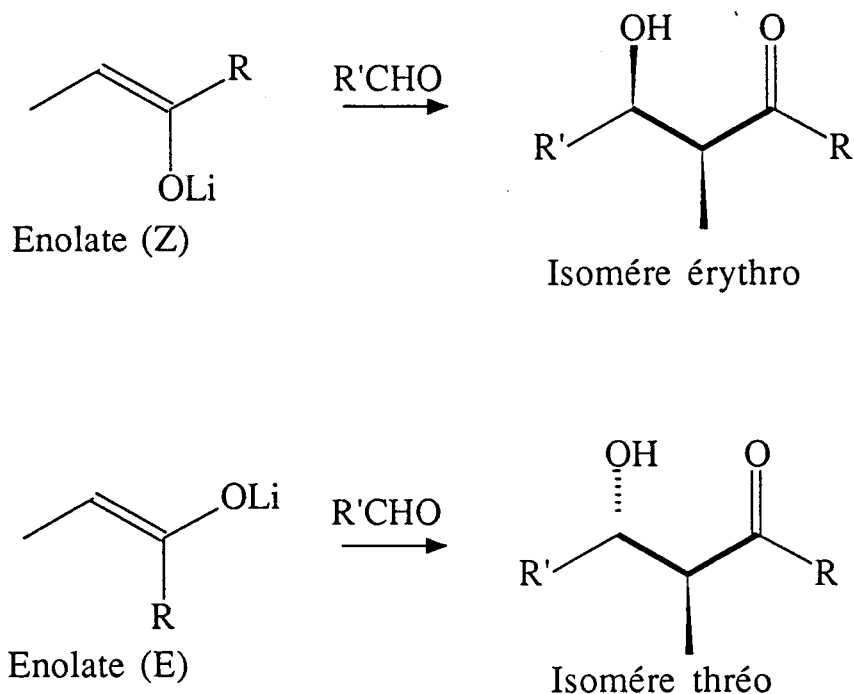


Schéma 59.

IV-4) LES ALDEHYDES CHIRAUX DANS L'ALDOLISATION

L'autre aspect stéréochimique de cette réaction est l'utilisation d'aldéhyde chiral (63)(64). Ce point a été peu étudié.

L'aldéhyde **19** réagit sur l'énolate **Z18** donne un mélange de diastéréoisomères dans une proportion de 86:14 (64). Schéma 60.

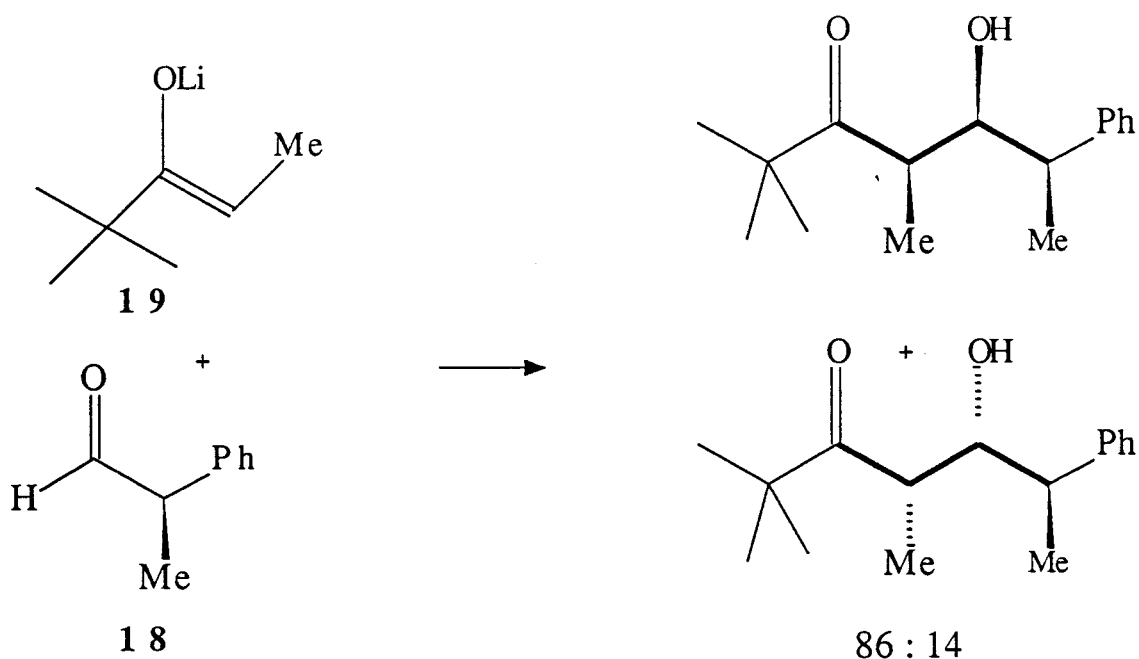


Schéma 60 .

IV-5) Cétolisation en série arène chrome tricarbonyle

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés aux aldéhydes ayant une chiralité métallocénique. Afin de simplifier le problème, les énolates lithiés utilisés n'ont aucune isomérisie préalable.

La déprotonation des méthyles cétones par le LDA ou l'amidure de [1-(phényl) éthyl] et d'isopropyl à -78°C conduit aux énolates $\text{R}-\text{C}(\text{OLi})=\text{CH}_2$. La condensation de ces derniers avec divers aldéhydes arènes chrome tricarbonyle chiraux donne exclusivement un diastéréoisomère de β cétol. Schéma 61.

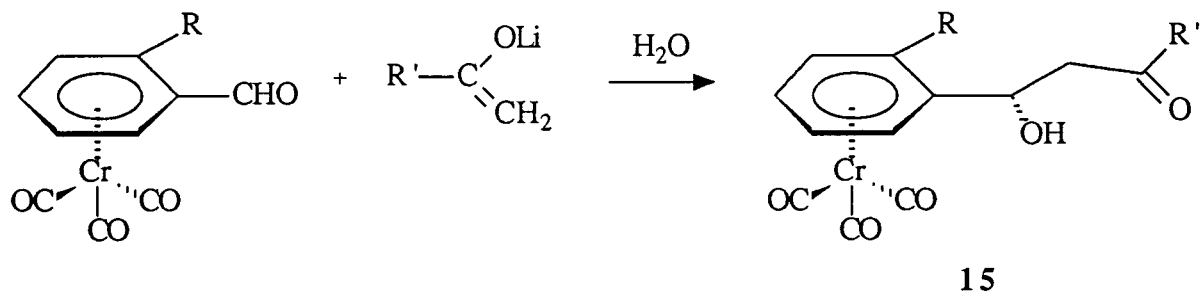


Schéma 61 .

Les résultats de cette condensation sont regroupés dans le tableau 11

TABLEAU 11

cétol	Conditions opératoires	Rdt

15b :R = CH ₃ ; R' = Φ	LDA ; -78°C dans l'éther	95%
15c:R = OCH ₃ ; R' = Φ	"	91%
15d :R = CH ₃ ; R'=C (CH ₃) ₃	"	96%
15e:R = OCH ₃ ;R'=C (CH ₃) ₃	"	92%

15b:R = CH ₃ ; R' = Φ	φ-CH-CH ₃	96%
15c:R = OCH ₃ ; R' = Φ	N-Li	98%
15d::R = CH ₃ ; R'=C (CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	97%
15b:R = OCH ₃ ; R'=C(CH ₃) ₃	dans l'éther ; -78°C	93%

Remarque : L'utilisation de l'amidure de [1-(phényl) éthyl] et d'isopropyl chiral donne des cétoles optiquement actifs, mais la détermination des excès énantiomériques s'est révélée difficile.

Mécanisme de la cétolesation

Dans cette réaction, un seul isomère est obtenu ; la complexation du cycle aromatique a donc fortement accrue la stéréosélectivité de la cétolesation.

Dans l'état de transition on doit envisager l'existence d'une conformation particulière de Cr(CO)₃ par rapport à l'approche de l'énolate. Le groupement Cr(CO)₃ est en position opposée de à l'attaque de l'énolate afin que les interactions soient réduites. Schéma 62.

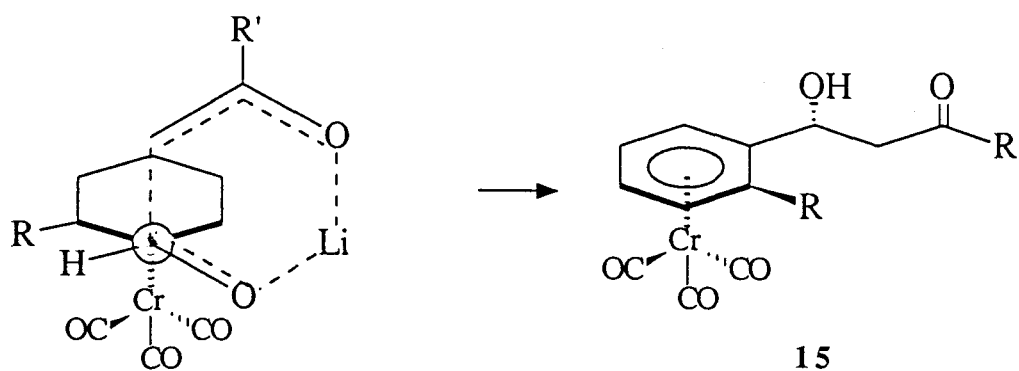


Schéma 62.

La condensation des aldéhydes chrome tricarbonyle avec l'énolate de l'acétophénone à des températures comprises entre -15°C et 15°C , pendant deux heures, donne le céto(65). Schéma 64.

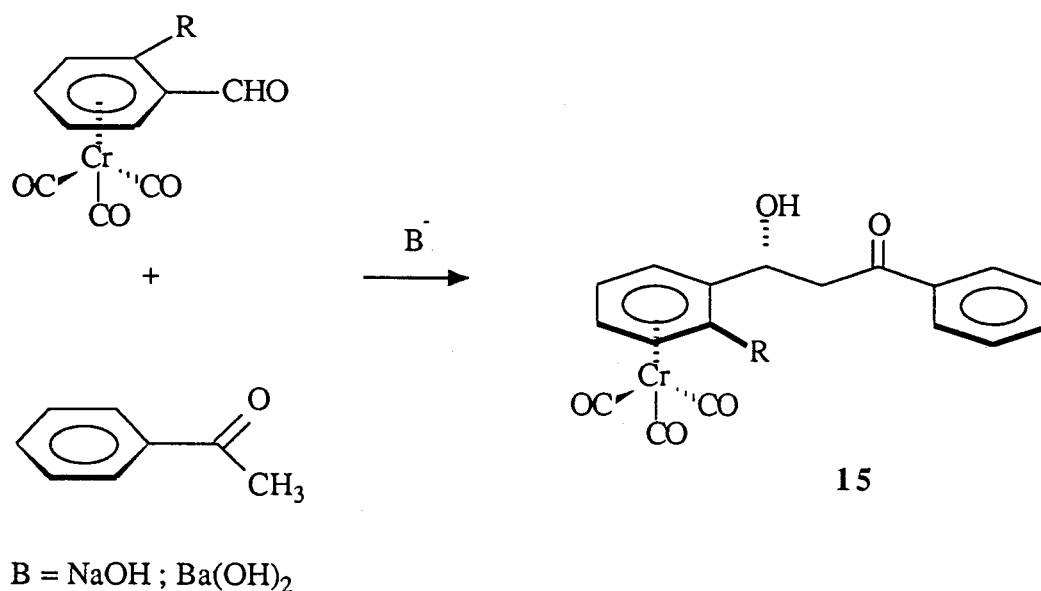


Schéma 64.

TABLEAU 12

Cétol	Conditions opératoires	Rendement
15a R = H	NaOH -15°C à $+15^{\circ}\text{C}$ dans EtOH	82%
15b R = CH ₃	"	78%
15c R = OCH ₃	"	80%
15c R = OCH ₃	Ba(OH) ₂ -15°C à $+15^{\circ}\text{C}$ dans EtOH	85%

Cinétique de la cétoalisation

En série non complexée, les constantes de vitesse requises pour les réactions d'hydratation, d'aldolisation et de la désaldolisation de la chalcone ont été déterminées (66). Schéma 65.

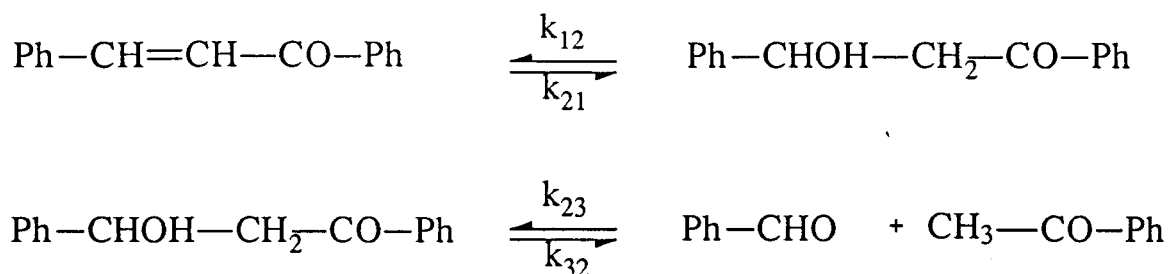


Schéma 65.

En série complexée une étude quantitative similaire s'est avérée difficile à cause de la non homogénéité du milieu réactionnel et de la non reproductibilité des résultats. Néanmoins, un suivi de la condensation du 2-méthoxy benzaldéhyde chrome tricarbonyle avec l'acétophénone en HPLC nous a permis de faire une étude qualitative.

A -15°C , au bout de deux heures on peut isoler le cétole complexé quantitativement, alors que dans les mêmes conditions le taux du cétole libre est inférieur à 2%.

Ceci explique la grande réactivité du benzaldéhyde chrome tricarbonyle par rapport à l'aldéhyde non complexé (k_{23} complexe $\gg k_{23}$ libre).

Au delà de 0°C , la déshydratation des cétoles libres est rapide, alors qu'en série complexée celle-ci ne commence qu'à partir de 15°C , et devient totale au bout de quatre heures à une température ambiante pour donner la chalcone chrome tricarbonyle. Schéma 66.

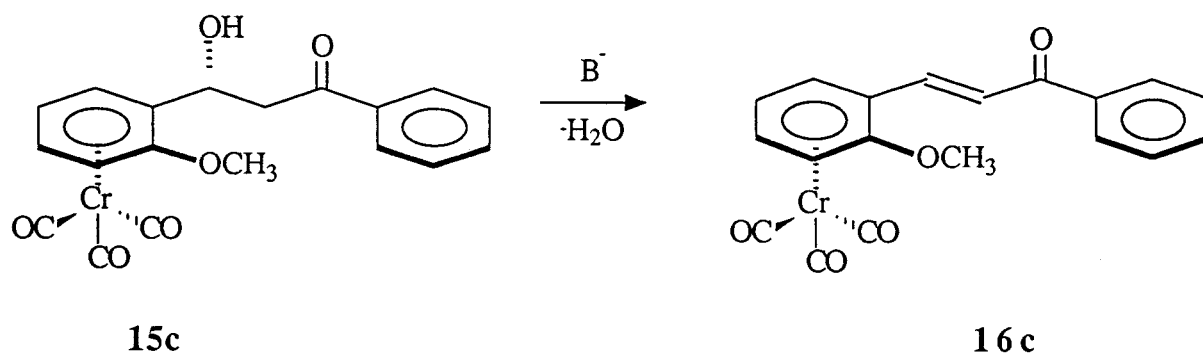


Schéma 66.

La complexation augmente la cinétique de la condensation et ralentit la déshydratation. Ceci peut être expliqué par une interaction de l'hydroxyle avec le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Schéma 67.

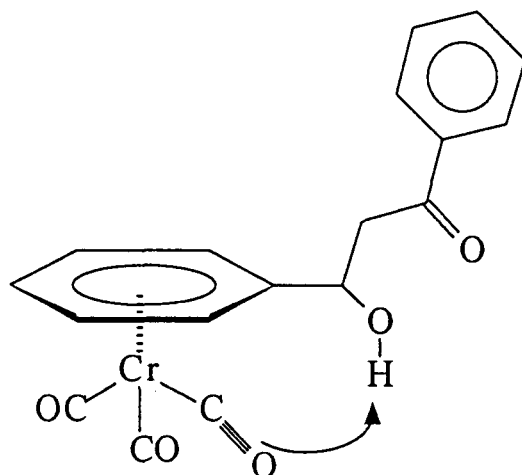


Schéma 67.

IV-7) COMPLEXES η^4 FER TRICARBONYLE

La déshydratation du cétoal perd la chiralité benzylique et crée un centre prochiral. Ce centre est susceptible de se combiner avec $\text{Fe}(\text{CO})_3$ et de créer une chiralité métallocénique. Schéma 68.

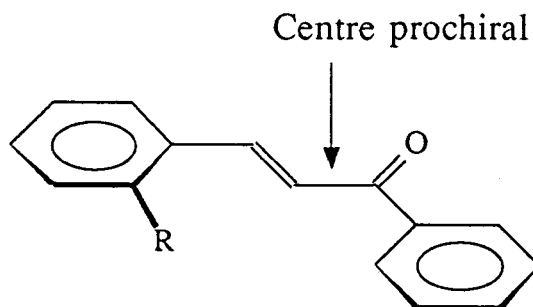


Schéma 68.

De tels complexes ont été exploités en synthèse pour obtenir des dicétones (67) ou des cétones stables (68). Schéma 69, 70.

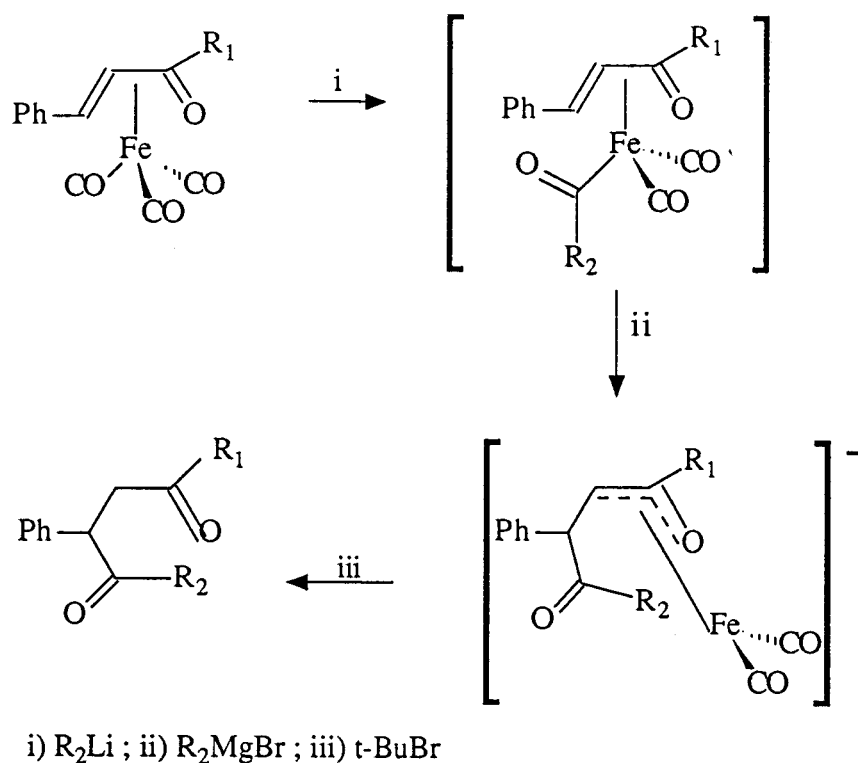


Schéma 69.

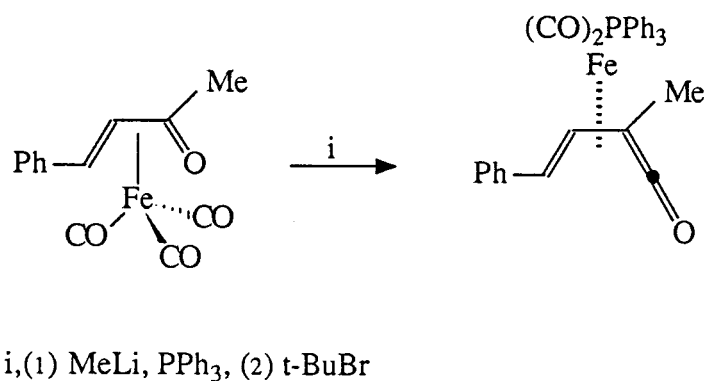


Schéma 70.

Récemment, on a montré que l'influence du greffon $Cr(CO)_3$, origine de la chiralité métallocénique sur le cycle benzylque dans les chalcones η^6 benzène chrome tricarbonyle, induit une régiospécificité sur le carbone benzylque, lors de l'addition de Michael (69). Schéma 71.

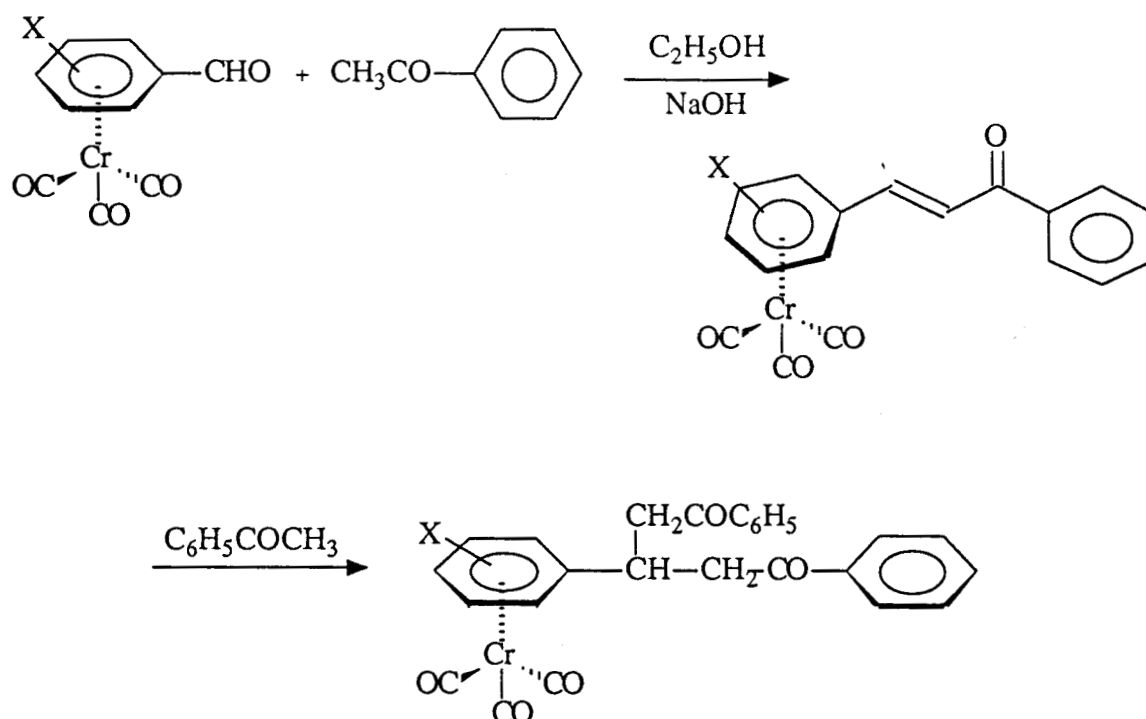


Schéma 71.

IV-8) Combinaison de deux métaux de transition sur la même molécule

La création d'une deuxième chiralité en position benzylique est induite par la chiralité métallocénique $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$; mais aucune étude n'a été menée si la nouveau centre de chiralité est métallocénique.

De notre côté, nous nous sommes intéressés à la combinaison de deux métaux de transition dans la même molécule. De tels complexes sont connus depuis 1961(70).

La condensation de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ avec le 1,4 diphényl butadiène donne deux produits : un monocomplexé et un dicomplexé. Ces produits peuvent à leur tour être combinés avec $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en donnant le 1-(phényl chrome tricarbonyle) 4 -phényl butadiène fer tricarbonyle et le 1,4 - (diphényl chrome tricarbonyle) butadiène fer tricarbonyle(71). Schéma 72.

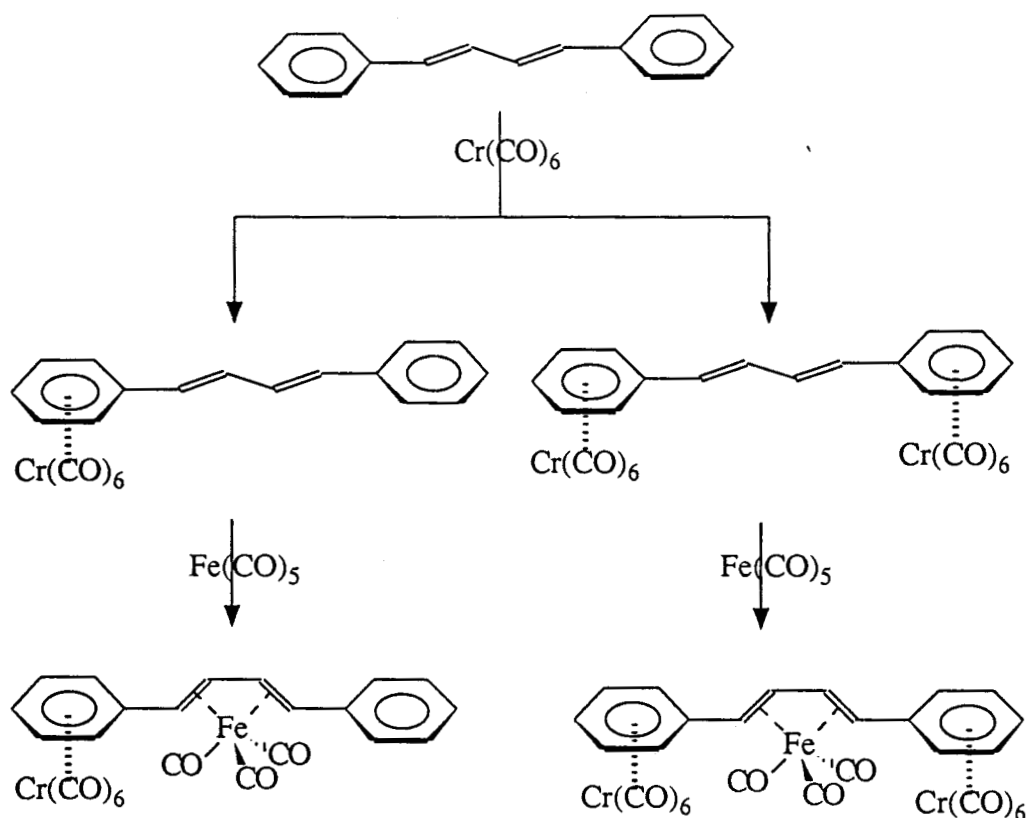


Schéma 72.

La déshydratation de cétoles chrome tricarbonyle orthosubstitués donne des cétones (α, β) insaturées ayant une chiralité métallocénique, et un centre prochiral. Schéma 73.

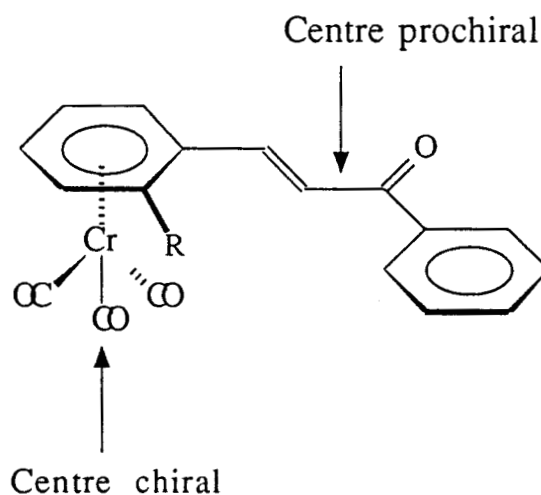
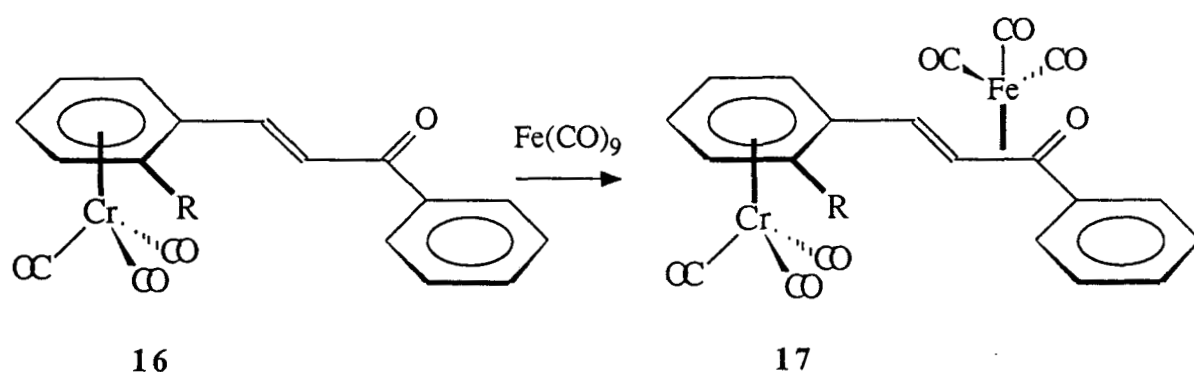


Schéma 73.

IV-9) Complexation de cétones (α , β) insaturées chrome tricarbonyle à l'aide de fer carbonyle

IV-9-a) Cétones (α , β) insaturées $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ortho-substituées

La réaction du 1-phényl 3- [orthométhyl (ou orthométhoxy)phényl chrome tricarbonyle] prop-2-ène avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ donne spécifiquement un seul diastéréoisomère de cétone α , β insaturée, η^4 fer tricarbonyle η^6 benzène chrome tricarbonyle (72). Schéma 74.



R: b = CH_3 ; c = OCH_3

Schéma 74.

IV-9-b) Etude en rayons X du complexe "17b" et détermination de sa configuration relative

L'étude en diffraction des rayons X du 1-phényl 3-(orthométhyl)phényl chrome tricarbonyle prop-2-ène η^4 fer tricarbonyle permet de déterminer la configuration relative (RS, SR) (D'après les règles établies par Ingold Prélog et Cahn).

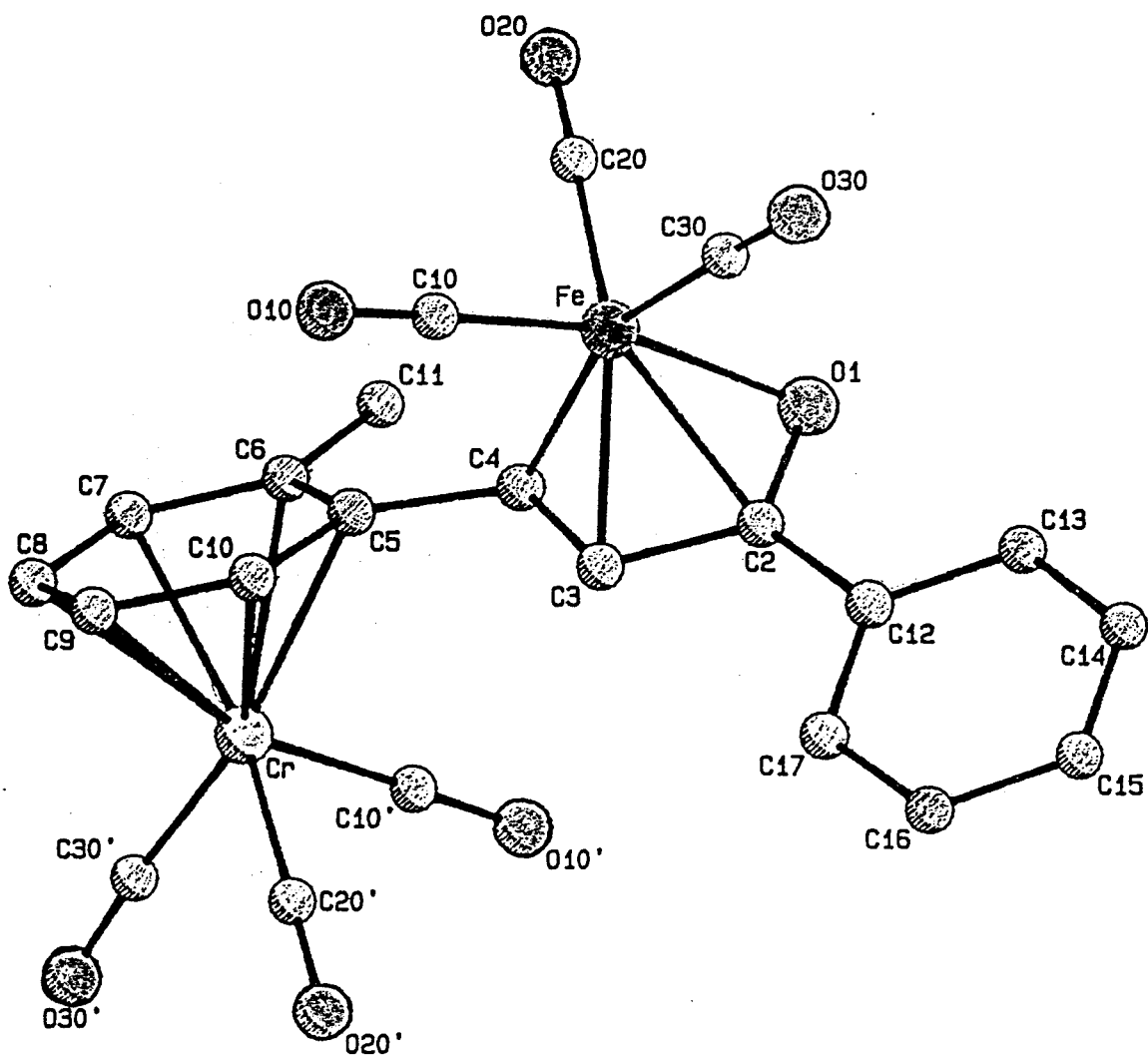


Figure 1

Ce complexe cristallise dans un système triclinique ayant comme groupe d'espace P1. Les paramètres de la maille sont $a = 9.719 \text{ \AA}$, $b = 11.143 \text{ \AA}$, $c = 11.860 \text{ \AA}$.

Ses angles $\alpha = 100.76^\circ$; $\beta = 113.70^\circ$; $\tau = 107.98^\circ$.

Le volume $V = 1045.02 \text{ \AA}^3$

Le nombre d'élément par maille est $Z = 2$ avec une densité $D = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$.

La structure du produit montre que les greffons $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sont de part et d'autre du plan contenant le benzène complexé.

La distance entre le Fe et le carbone C_{10}^\dagger est plus courte que celle avec C_6^\dagger , il en résulte par conséquent, un effet de blindage en RMN par rapport au ligand libre 16b. Schéma 75.

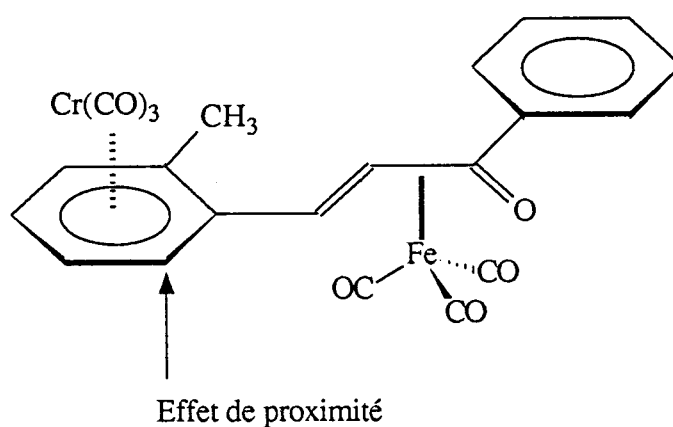
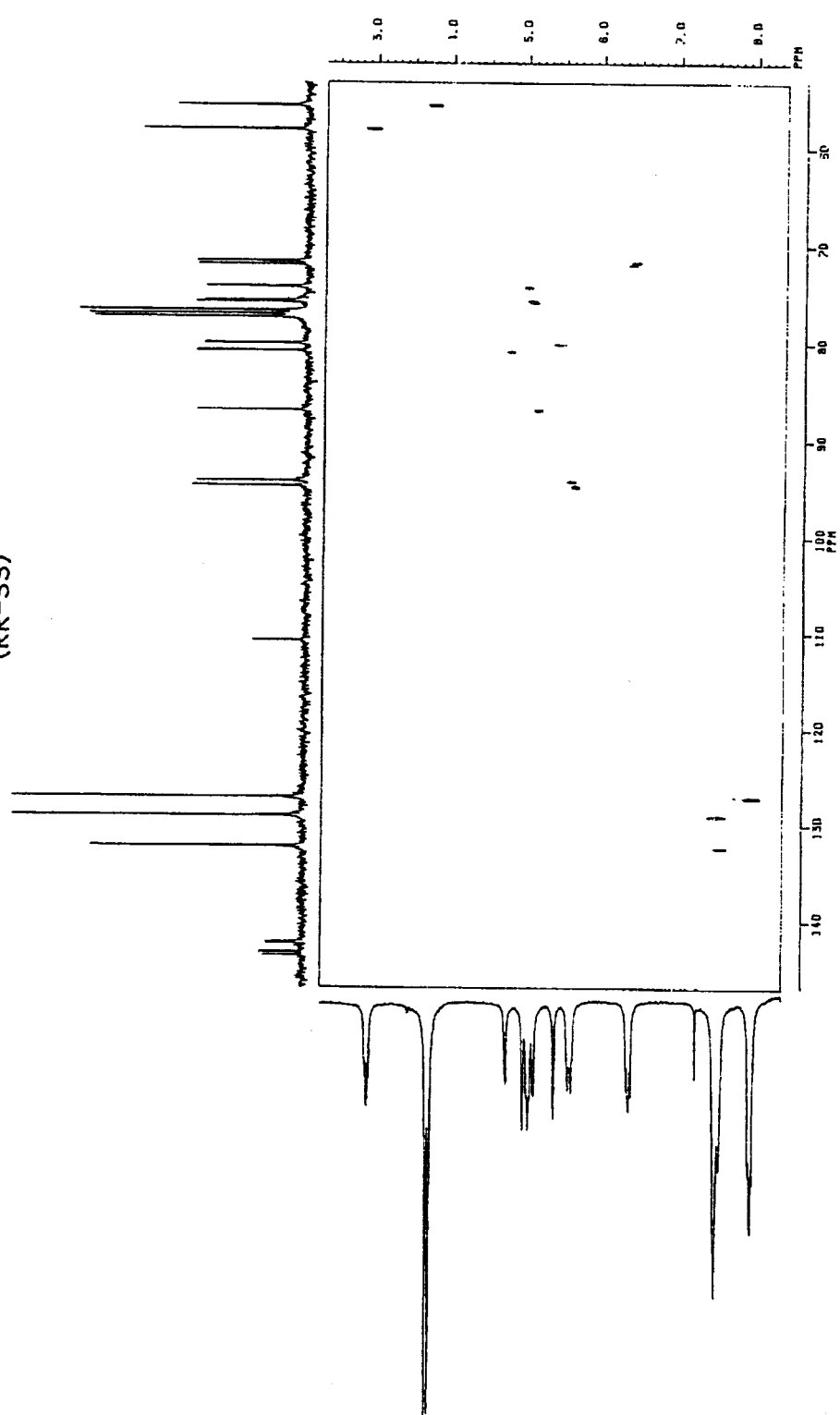
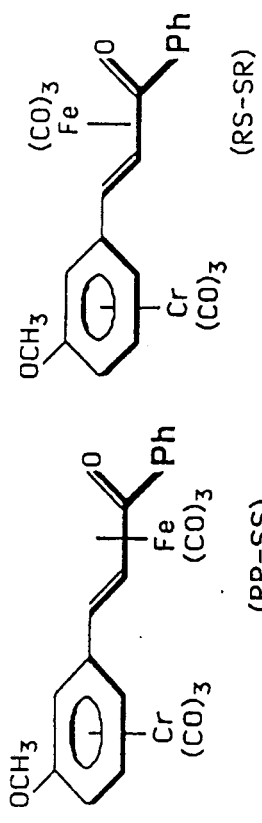


Schéma 75.

IV-9-c) Cétone (α , β) insaturée $\text{Cr}(\text{CO})_3$ méta-substituée

La complexation de 1-phényl (3-méta méthoxy-phényl) chrome tricarbonyle prop-2-ène avec $\text{Fe}(\text{CO})_3$ donne un mélange équimolaire des deux diastéréoisomères non séparables par chromatographie colonne. Schéma 76.



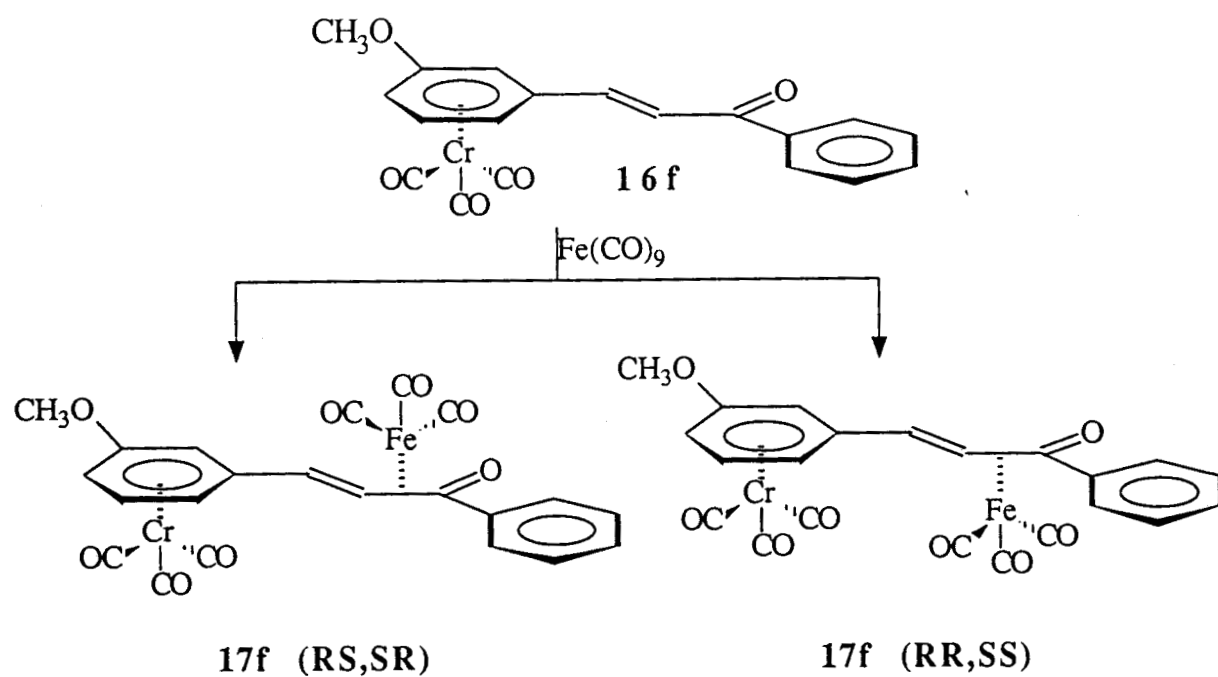


Schéma 76.

Une corrélation hétéronucléaire carbone-proton permet d'attribuer aisément les différentes caractéristiques spectrales des deux diastéréoisomères **17f**.

Dans les diastéréoisomères 17f (RS,SR) et (RR,SS) tous les protons sont différenciés. La différenciation la plus visible est celle des protons aromatiques complexés par le chrome tricarbonyle.

La complexation par le fer tricarbonyle fait effet en position para à travers le système π dans les deux diastéréoisomères. Un blindage en ortho est ressenti, quand le fer est proche de ces derniers H_{2'} et H_{6'}. On peut le qualifier d'effet de proximité.

L'effet de proximité a été prouvé auparavant en structure RX pour le produit 17b.

Un autre effet de cette complexation est observé pour la liaison C2-C3 qui perd son caractère π pour devenir une liaison σ . Ceci se reflète dans :

- La longueur de la liaison d = 1.427 Å, caractéristique d'une liaison intermédiaire entre une simple et une double.

- La constante de couplage J H₂-H₃ est de 9 Hz (constante de couplage trans est J trans = 17 Hz)

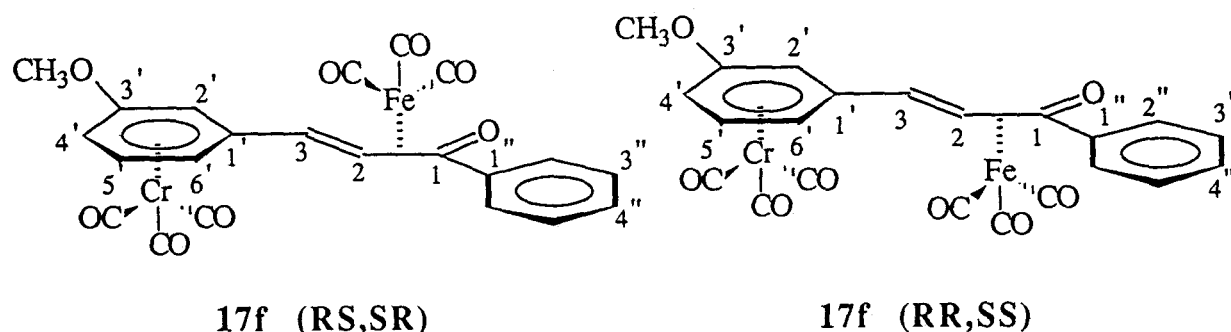


TABLEAU 13

Proton	Diastéréoisomère RS,SR				Diastéréoisomère RR,SS			
	H _{2'}	H _{4'}	H _{5'}	H _{6'}	H _{2''}	H _{4''}	H _{5''}	H _{6''}
δ_{libre} $\delta_{\text{complexé}}$	0.38	0.14	-0.03	0.04	-0.03	0.17	0.02	0.40

TABLEAU 14

Carbone n°	Déplacement chimique en ppm	Ecart entre les deux diastéréoisomères en ppm
C ₁	invisible	
C ₂	57.980	
C ₃	71.572 ; 71.895	0.323
C ₁ "	142.091 ; 142.162	0.071
C ₂ "	129.00	
C ₃ "	127.075	
C ₄ "	132.252	
C ₁ '	110.765 ; 110.823	±0.058
C ₂ '	74.276 ; 80.034	-5.758
C ₃ '	143.153 ; 143.472	±0.319
C ₄ '	75.804 ; 75.606	+0.198
C ₅ '	94.738 ; 94.127	+0.653
C ₆ '	86.662 ; 80.829	+5.833
OCH ₃	55.662	

TABLEAU 15

	type du signal	Déplacement chimique en ppm	Ecart entre les deux diastéréoisomères en ppm
OCH ₃	s	3.72 3.75	0.03
H ₂	d	2.92 J = 8.61 Hz 2.95 J = 8.37 Hz	0.03
H ₃	d	6.41 J = 8.51 Hz 6.37 J = 8.45 Hz	0.04
H ₂ "	d	7.98 J = 7.56 Hz 7.95 J = 7.65 Hz	+0.03
H ₃ "	t	7.51 J = 6.87 Hz 7.49 J = 6.91 Hz	+0.02
H ₄ "	t	7.56 J = 6.47 Hz 7.55 J = 6.50 Hz	+0.01
H ₂ '	s	4.99 5.40	-0.41
H ₄ '	d	5.08 J = 7.98 Hz 5.05 J = 7.78 Hz	+0.03
H ₅ '	t	5.64 J = 6.50 Hz 5.59 J = 6.59 Hz	0.05
H ₆ '	d	5.13 J = 6.14 Hz 4.77 J = 6.25 Hz	+0.36

IV-10) CONCLUSION

L'influence d'un centre de chiralité métallocénique d'un arène chrome tricarbonyle disubstitué sur un nouveau centre métallocénique η^4 cétone α, β insaturée fer tricarbonyle, dépend de la position du substituant sur l'arène chrome tricarbonyle.

Cependant, l'induction est totale lorsque le substituant est en ortho

du cycle benzénique, car pour minimiser les interactions stériques, le deuxième greffon se place en position opposée du premier.

L'induction est nulle lorsque le substituant est en méta. Les contraintes stériques ne sont plus importantes pendant l'approche du fer carbonyle et la probabilité de formation des deux diastéréoisomères est identique.

PARTIE EXPERIMENTALE

CONCLUSION GENERALE:

Le long de ce travail nous avons montré, les divers utilisations du groupe chrome tricarbonyle, comme stabilisant de carbocation et de carbanion et un rôle d'inducteur de chiralité.

La complexation d'alcools benzyliques chiraux donne un mélange de diastéréoisomères (RR,SS) et (RS,SR).

A partir des alcools (RR,SS) nous avons montré qu'on peut générer deux ions carbéniums **Z** et **E**, l'attaque nucléophile en exo de l'eau par rapport à $\text{Cr}(\text{CO})_3$ donne respectivement les alcools (RR,SS) et (RS,SR) d'où l'importance de l'effet stérique du greffon.

Les alcools (RS,SR) donnent un seul ion carbénium **E** qui par hydrolyse redonne les alcools de départ.

La transposition de Wittig [2,3] d'éthers d'allyl et de benzyl chrome tricarbonyle orthosubstitués est diastéréospécifique. La stéréochimie **E** et **Z** de l'éther éthylénique donne dans le premier cas l'isomère érythro ; dans le deuxième cas, un mélange d'érythro et de thréo est obtenu.

Nous avons remarqué que la substitution d'un méthoxy dans les éthers d'allyl et de *o*-méthoxy benzyl chrome tricarbonyle n'est possible que si la chaîne latérale en ortho possède un oxygène en β .

La condensation des aldéydes benzène chrome tricarbonyle avec des cétones présente une diastéréospécificité totale.

La déshydratation des cétoles obtenus présente un centre de prochiralité qui par condensation avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ donne un seul diastéréoisomère si la partie benzène chrome tricarbonyle est orthosubstitué, un mélange 1:1 de diastéréoisomères (RR,SS) et (RS,SR) si le substituant est en méta.

Une étude au diffraction des rayons X nous a permis d'établir la configuration relative (RR,SS) de η^6 3-(ortho-méthyl phényl chrome tricarbonyle) η^4 prop 2-ène 1-one fer tricarbonyle.

GENERALITES

Les spectres infrarouge (IR) ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre BRUKER 113 V.

Les Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur des appareils BRUKER WIP 60 (60MHz) et AM 400 (400MHz). La valeur des déplacements chimiques est donnée par rapport au TMS.

Les abréviations s, d, t, q et m indiquent la multiplicité des signaux : singlet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q) et multiplet (m). Les constantes de couplage J (J_i : quand la proton a plus d'une constante de couplage).

Les points de fusion ont été mesurés sur un banc KOFLER.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un spectromètre quadripolaire RIBER 10-10 par introduction directe ou sur KRATOS CONCEPT II HH en méthode FAB (Fast Atomic Bombardement).

Les analyses par chromatographie liquide ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe VARIAN VISTA 5500 ou sur VARIAN 5000 couplé à un détecteur WATER à barette diode.

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée sur des plaques KIESEL GEL MERCK.

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à l'aide de KIESELGEL 60 MERCK [- à l'aide d'un gradient de solvant (hexane-ether sauf autres précisions)].

METHODE GENERALE DE COMPLEXATION DES COMPOSES AROMATIQUES

Les complexations sont réalisées dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à air sur une quantité de 10^{-2} mole de composé aromatique, $1.2 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 15 ml de dibuthyléther 3 ml de THF distillés et dégazés et saturés en azote, sont portés à reflux de 24 h à 72 h. La solution est filtrée, les solvants sont évaporés sous vide. Le(s) complexe(s) est (sont) purifié (s) sur chromatographie colonne, recristallisé(s) dans un mélange de chloroforme hexane.

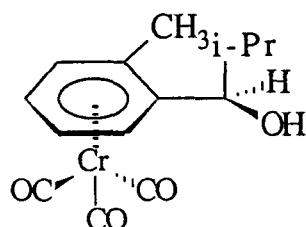
I) ETUDE DES CARBOCATIONS

Les alcools diastéréoisomères (RR,SS) , (RS, SR) obtenus par complexation sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Génération des carbocations :

Dans un ballon de 10 ml on dissout 300 mg d'alcool dans le chlorure de méthylène , on le plonge dans un bain de acétone - carboglace (température entre -20°C et -30°C). On ajoute 3 ml d'acide concentré (H_2SO_4 ou HPF_6) ; après 10 min on hydrolyse à l'eau , une extraction rapide à l'éther permet d'éviter la décomplexation. Les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne.

1- (2-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE) ISOBUTANOL (RR, SS)



4 e
RR,SS

Point de fusion : 74°C

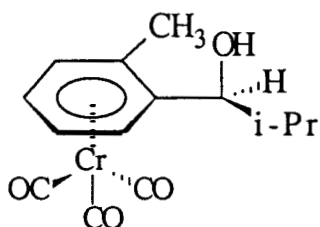
RMN¹H (CDCl_3) :

0.95 - 1.02 [6H, 2d, $J_1 = 6.4$ Hz, $J_2 = 6.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]
 1.86 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 1.78 (1H, s, OH) ; 2.18 (3H, CH₃, s)
 4.45 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, CHOH) ; 5.08-5.8 (4H, m, H aromatique)

SM (m/e, %) :

300 (M^+ , 19) ; 244 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 3.3)
 216 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 23.4) ; 164 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 11.3)
 121 ($\text{ArCH}_3\text{CHOH}^+$, 100) ; 52 (Cr^+ , 81.3) .

1- (2-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL) ISOBUTANOL
(RS, SR)



5 e
RS,SR

Point de fusion : 86°C

RMN¹H (CDCl₃) :

0.85 - 1.13 (6H, 2d, J₁ = 6.5 Hz, J₂ = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂)

1.95 (1H, m, J = 6.75 Hz, CH(CH₃)₂)

2.18 (1H, d, J = 3 Hz, OH) ; 2.39 (3H, s, CH₃)

3.89 (1H, dd, J₁ = 8.8 Hz, J₂ = 3 Hz, CHOH)

5-5.60 (4H, m, H aromatique)

SM (m/e%) :

300 (M⁺, 27.6) ; 244 (M⁺-2CO, 6.4)

216 (M⁺-3CO, 18.2) ; 164 (M⁺ -Cr(CO)₃, 9.10)

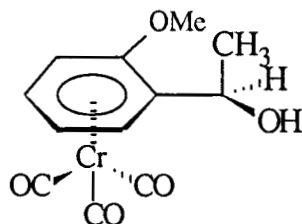
121 (ArCH₃CHOH⁺, 100) ; 52 (Cr⁺, 92.1) .

IR : (Solution CCl₄)

ν OH libre : 3610 cm⁻¹ ; ν OH associé : 3575 cm⁻¹

ν C=O : 1970 cm⁻¹ ; 1905 cm⁻¹

1- (2-METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYL) ETHANOL
(RR, SS)



4 a
RR,SS

Point de fusion : 90°C

RMN¹H (CDCl₃) :

1.42 (3H, d, J = 6.4 Hz) ; 1.83 (OH, d, J = 3 Hz)
 3.74 (3H, s, OCH₃) ; 4.96- 4.98 (2H, m, H_{5'} et H benzylique)
 5.04 (1H, d, J = 6.29 Hz, H_{3'}) ; 5.51 (1H, t, J = 6.02 Hz ; H_{4'})
 5.90 (1H, d, J = 5.37 Hz, H_{6'})

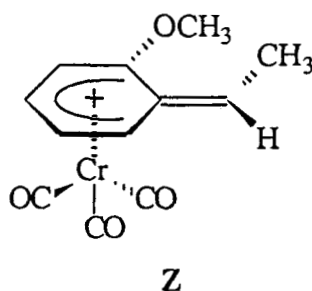
SM (m/e, %) :

288 (M⁺, 20.2) ; 232 (M⁺-2CO, 6.6) ; 204 (M⁺-3CO, 22.7)
 176 (49.0) ; 135 (37.4) ; 77 (35.0) ; 52 (Cr⁺, 100)

IR : (Solution CCl₄)

ν OH libre : 3580 cm⁻¹ ; ν OH associé : 3575 cm⁻¹
 ν C=O : 1970 cm⁻¹ ; 1900 cm⁻¹

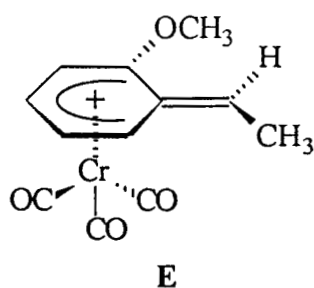
**2-(METHOXY PHENYL) CHROME TRICARBONYLE METHYL
 CARBENIUM
 [2-METHOXY PHENYLIUM CHROME TRICARBONYLE ETHYLIDENE
 Z]**



RMN¹H (CD₂Cl₂)

2.40 (3H, CH₃) ; 3.80 (3H, OCH₃) ; 5.52-5.69 (2H) ; 6.27 (1H)
 6.62 (1H) ; 6.92 (1H, H benzylique)

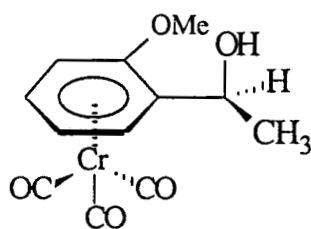
**2-(METHOXY PHENYL) CHROME TRICARBONYLE METHYL
 CARBENIUM
 [2-METHOXY PHENYLIUM CHROME TRICARBONYLE ETHYLIDENE
 E]**



RMN¹H (CD₂Cl₂)

2.26 (3H, CH₃) ; 3.73 (3H, OCH₃) ; 5.50 (1H) ; 5.82 (1H) ; 6.32 (1H)
6.62 (1H) ; 6.69 (1H, H benzylique)

1- (2-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE) ETHANOL (RS, SR)



5 a
RS,SR

Point de fusion : 85°C

RMN¹H (CDCl₃) :

1.53 (3H, d, J = 6.9 Hz, CH₃) ; 2.44 (1H, s, OH) ; 3.08 (3H, s, OCH₃)
4.77-5.86 (5H, m, H aromatique + H benzylique)

SM (m/e%) :

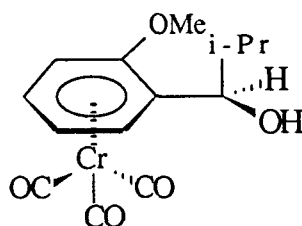
288 (M⁺, 1.7) ; 232 (M⁺ -2CO, 0.4) ; 204 (M⁺ -3CO, 2.2)
97 (30.3) ; 91 (20.4) ; 77 (27.9) ; 52 (100)

IR : (Solution CCl₄)

ν OH libre : 3685 cm⁻¹ ; ν OH associé : 3575 cm⁻¹

ν C=O : 1970 cm⁻¹ ; 1900 cm⁻¹

**1 - (2-METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYLE) ISOBUTANOL
(RR, SS)**



4 b
RR,SS

Point de fusion : 76°C

RMN¹H (CDCl₃) :

0.95(3H, d, J = 6.77 Hz, CH₃) ; 0.98 (3H, d, J= 6.87 Hz, CH₃)
 1.64 (1H, d, J= 3.08 Hz, OH) ; 1.89 (1H, m, CH(CH₃)₂)
 3.73(3H,s, OCH₃) ; 4.69 (1H, q, J₁= 3.18Hz, J₂= 4.87Hz, H benzylique)
 4.95 (1H, t, J = 6.22 Hz, H5') ; 5.04 (1H, d, J= 6.61, H3')
 5.54 (1H, td, J₁ = 6.50, J₂= 1.20 Hz, H4')
 5.87 (1H, dd, J₁ = 6.25 Hz, J₂ = 1.10 Hz, H6')

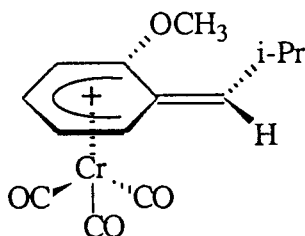
SM (m/e, %) :

316 (M⁺, 7.2) ; 260 (M⁺ -2CO, 4.8) ; 232 (M⁺-3CO, 15)
 217 (15) ; 190 (40.2) ; 121 (28.6) ; 91 (29.4) ; 77 (19) ; 52 (100)

IR : (Solution CCl₄)

ν OH libre : 3620 cm⁻¹ ; ν OH associé : 3564 cm⁻¹

**2-(Méthoxy phényl) chrome tricarbonyle isopropyl carbénium
 [2-Méthoxy phénylium chrome tricarbonyle isopropyl
 méthylidène Z]**



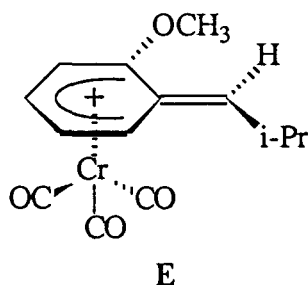
Z

RMN¹H (CD₂Cl₂)

1.29-1.37 (6H , CH(CH₃)₂) ; 2.97 (1H , CH(CH₃)₂)

3.84 (3H, OCH₃) ; 5.58-5.68 (3H) ; 5.96 (1H)
6.65 (1H, H benzylique) .

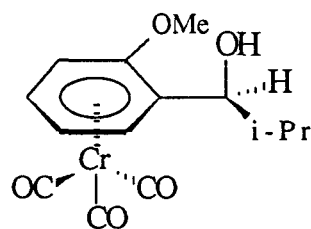
2-(Méthoxy phényl) chrome tricarbonyle isopropyl carbénium
[2-Méthoxy phénylium chrome tricarbonyle isopropyl méthylidène E]



RMN¹H (CD₂Cl₂)

1.38 (6H, CH(CH₃)₂) ; 2.76 (1H, CH(CH₃)₂) ; 3.76 (3H, OCH₃)
5.52 (1H) ; 5.89 (1H) ; 6.37 (1H) ; 6.66 (1H, H benzylique)

1 -(2-METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYLE) ISOBUTANOL
(RS, SR)



5 b
RS,SR

Point de fusion : 77°C

RMN¹H (CDCl₃) :

0.74 (3H, d, J = 6.74 Hz, CH₃) ; 0.99 (3H, d, J = 6.4 Hz, CH₃)
1.92 (1H, m, CH(CH₃)₂) ; 2.84 (1H, d, J = 9.99 Hz, OH)
3.60 (1H, q, J₁ = 6.77 Hz, J₂ = 9.85 Hz, H benzylique)
3.68 (3H, s, OCH₃) ; 4.79 (1H, t, J = 5.85 Hz, H_{5'})
5.04 (1H, d, J = 6.59 Hz, H_{3'}) ; 5.54 (1H, d, J = 6.0 Hz, H_{6'})
5.58 (1H, t, J = 6.1 Hz, H_{4'})

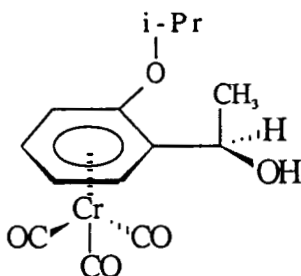
SM (m/e, %) :

316 (M^+ , 7.5) ; 260 ($M^+ - 2CO$, 4.9) 232 ($M^+ - 3CO$, 17.9)
 190 (44.6) ; 121 (35.4) ; 91 (37.2) ; 77 (24.4) ; 52 (100)

IR : (Solution CCl_4)

ν OH libre : 3590 cm^{-1} ; ν OH associé : 3565 cm^{-1}

1-(2-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL) ETHANOL (RR, SS)



4 c
RR,SS

Point de fusion : 76°C

RMN¹H ($CDCl_3$) :

1.35 (6H, 2d, $J_1 = 5,13\text{ Hz}$, $J_2 = 5,49\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$)

1.41 (3H, d, $J = 6,6\text{ Hz}$, CH_3) ;

1.86 (1H, d, $J = 3,4\text{ Hz}$, OH) ; 4.37 (1H, m, $J = 6\text{ Hz}$, $OCH(CH_3)_2$)

4.69 (1H, m, H benzylique) ; 4.8 - 5.94 (4H, m, H aromatique)

SM (m/e, %) :

316 (M^+ , 10.3) ; 260 ($M^+ - 2CO$, 5) ; 232 ($M^+ - 3CO$, 13.4)

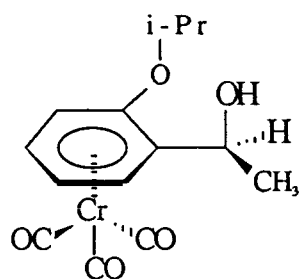
172 (80.9) ; 145 (14.5) ; 120 (100) ; 91 (41.2) ; 52 (89.6)

IR : (Solution CCl_4)

ν OH libre : 3600 cm^{-1} ; ν OH associé : 3575 cm^{-1}

ν C=O : 1970 cm^{-1} ; 1885 cm^{-1}

**1- (2-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)
ETHANOL (RS, SR)**



5 c
RS,SR

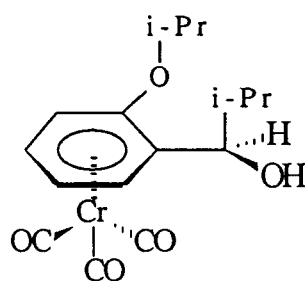
RMN¹H (CDCl₃) :

1.40 - 1.44 (6H, 2d, $J_1 = 6\text{Hz}$, $J_2 = 6.2\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 1.52 (3H, d, $J = 6.6\text{ Hz}$, CH_3) ; 2.49 (1H, d, $J = 3.3\text{ Hz}$, OH)
 4.4 (1H, m, $J = 6\text{ Hz}$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 4.74 - 5.85 (4H, m, H aromatique + H benzylique)

SM (m/e, %) :

316 (M^+ , 4.4) ; 260 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 1.3) ; 232 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 4.3)
 172 (22) ; 120 (100) ; 107 (24) ; 91 (25.7) ; 52 (21.2)

**1-(2-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)
ISOBUTANOL (RR,SS)**



4 d
RR,SS

Point de fusion : 68°C

RMN¹H (CDCl₃) :

0.97 (6H, d, $J = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 1.32 (1H, m, $J = 5.96\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

1.42 (6H, 2d, $J = 6$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 1.67 (1H, d, $J = 3$ Hz, OH) ; 1.84 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 4.32 - 4.42 (1H, m, $J = 6$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 4.7 (1H, dd, $J_1 = 6$ Hz, $J_2 = 3$ Hz, H benzylique)
 4.92 - 5.9 (4H, m, H aromatique)

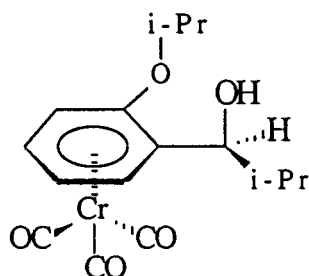
SM (m/e, %) :

344 (M^+ , 12.5) ; 288 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 7.9) 260 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 31.8)
 208 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.2) ; 123 (64.6) ; 107 (47.8) ; 69 (25.4)
 52 (100)

IR : (Solution CCl_4)

ν OH libre : 3600 cm^{-1} ; ν OH associé : 3575 cm^{-1}
 ν C=O : 1965 cm^{-1} ; 1890 cm^{-1}

**1-(2-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)
 ISOBUTANOL (RS, SR)**



5 d
 RS,SR

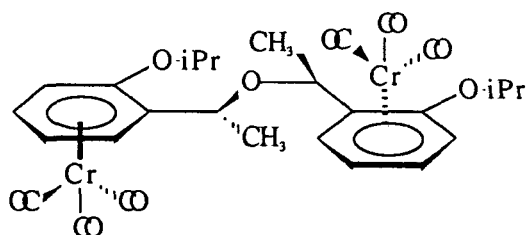
RMN¹H (CDCl_3) :

0.90 - 1.09 (6H, 2d, $J = 6.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 1.35 - 1.45 (6H, 2d, $J = 5.3$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 1.99 (1H, m, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ; 2.83 (1H, s, OH)
 3.84 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H benzylique)
 4.46 (1H, m, $J = 6.68$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 4.26 - 4.56 (4H, m, H aromatique)

IR : (Solution CCl_4)

ν OH libre : 3600 cm^{-1}
 ν C=O : 1965 cm^{-1} ; 1890 cm^{-1}

ETHER DE DI[1-METHYL 1-(2-ISOPROPYLOXY BENZYL) CHROME TRICARBONYLE] 11c



11c

R.M.N. : (CDCl₃/TMS)

1.27-1.33(12H, 2d, J = 6.86Hz, J = 6.93 Hz, CH(CH₃)₂)

1.52 (6H, d, J = 6.23 Hz, CH₃ ; 4.38 (2H, m, J = 5.81 Hz, CH(CH₃)₂)

4.80 (2H, m, J = 4.27 Hz, CH-O) ; 5.95-4.84 (8H, m, H aromatique)

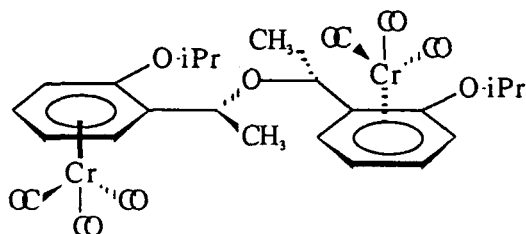
SM (m/e, %) :

614 (M⁺, 1.2) ; 530 (M⁺-3CO, 8.8) ; 478 (M⁺-Cr(CO)₃, 20)

446 (M⁺-6CO, 13.9) ; 394 (M⁺-(Cr+6CO), 70.8) ;

342 (M⁺-2Cr(CO)₃, 93.1) ; 52 (Cr⁺ , 100)

ETHER DE DI[1-METHYL 1-(2-ISOPROPYLOXY BENZYL) CHROME TRICARBONYLE] 10c



10c

R.M.N. : (CDCl₃/TMS)

1.29-1.37 (12H, 2d, J = 7.80 Hz ; J = 7.68 Hz, CH(CH₃)₂)

1.52 (6H, d, J = 6.60 Hz, CH₃) ; 4.47 (2H, m, J = 5.85 Hz, CH(CH₃)₂)

4.89 (2H, m, J = 6.00 Hz, H benzylique)

5.95-4.92 (8H, m, H aromatique)

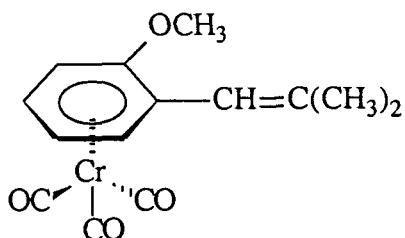
SM (m/e, %) :

614 (M⁺, 5.8) ; 530 (M⁺-3CO, 9.8) ; 478 (M⁺-Cr(CO)₃, 20.9) ;

446 (M⁺-6CO, 33.6) ; 394 [M⁺-(Cr+6CO), 79.6] ;

342 (M⁺-2Cr(CO)₃, 75.3) ; 52 (Cr⁺ , 100)

2-METHOXY 1-(PROP 1-ENYL) BENZENE CHROME TRICARBONYLE



9e

R.M.N. : (CDCl₃/TMS)

1.85 (3H, d, J_{cisoid} = 1.01 Hz, CH₃ cis)

1.89 (3H, d, J_{transoid} = 1.47 Hz, CH₃ trans)

3.75 (3H, s, OCH₃) ; 6.05 (1H, m, H éthylénique)

4.95-5.67 (4H, m, H aromatique)

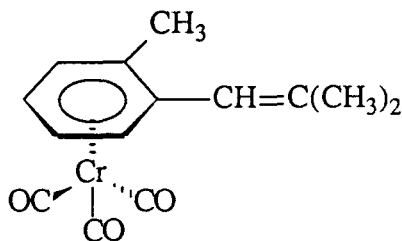
SM (m/e, %) :

298 (M⁺, 10.2) ; 242 (M⁺-CH=(CH₃)₂, 42.6)

214 (M⁺-3CO, 65.2) ; 162 (M⁺-Cr(CO)₃, 37.4)

91 (M⁺-CH=(CH₃)₂ - Cr(CO)₃, 43) ; 52 (Cr⁺, 100)

2-METHYL 1-(PROP 1-ENYL) BENZENE CHROME TRICARBONYLE



9b

R.M.N. : (CDCl₃/TMS)

1.76 (3H, d, J_{cisoid} = 0.92 Hz, CH₃ cis)

1.88 (3H, d, J_{transoid} = 1.28 Hz, CH₃ trans)

2.13 (3H, s, CH₃) ; 6.00 (1H, m, H éthylénique)

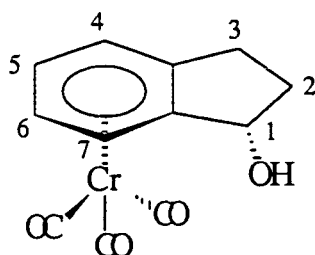
5.25 (4H, m, H aromatique)

SM (m/e, %) :

282 (M⁺, 16.8) ; 226 (M⁺-CH=(CH₃)₂, 9.2)

198 ($M^+ - 3CO$, 47.2) ; 91 ($M^+ - CH=(CH_3)_2 - Cr(CO)_3$, 34)
52 (Cr^+ , 100)

INDAN 1-OL "CIS" CHROME TRICARBONYLE:



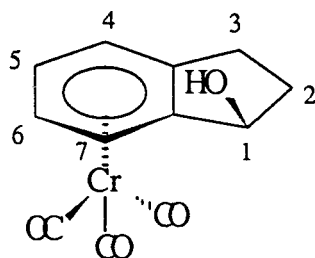
7 a Cis

Point de fusion : 110°C

RMN : (CDCl₃/TMS)

1.62-1.80 (2H, m) ; 2.53 (1H, m) ; 2.70-2.73 (2H, m)
5.04 (1H, m, H1) ; 5.16 (1H, t, J = 5.80 Hz, H5)
5.26 (1H, d, J = 6.08 Hz, H4) ; 5.45 (1H, t, J = 5.81 Hz, H6)
5.69 (1H, d, J = 6.05 Hz, H7)

INDAN 1-OL "TRANS" CHROME TRICARBONYLE:



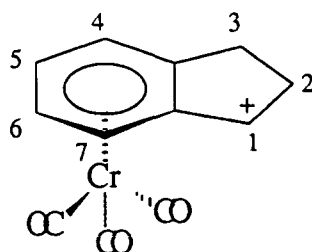
8 a Trans

Point de fusion : 96°C

RMN : (CDCl₃/ TMS):

1.79-2.59 (3H, m) ; 2.71- 3.45 (2H, m)
4.98 (1H, dd, J₂ = 6.23 Hz, J₁ = 1.1 Hz, H4)
5.11-5.45 (3H, m, H1, H5, H6)
5.65 (1H, d, J = 6.05 Hz, H7)

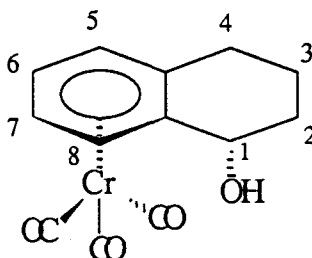
INDANE 1-ILUM CHROME TRICARBONYLE



RMN : (CD₂Cl₂/ TMS)

2.72-2.88 (2H) ; 3.03-3.09 (1H) ; 3.19 -3.24 (1H) ; 5.86 (1H)
6.06 (1H) ; 6.29 (1H) ; 6.29 (1H) ; 6.57 (1H) ; 7.30 (1H)

TETRAHYDRONAPHT 1-OL CHROME TRICARBONYLE "CIS" :



7 b Cis

Point de fusion : 136°C

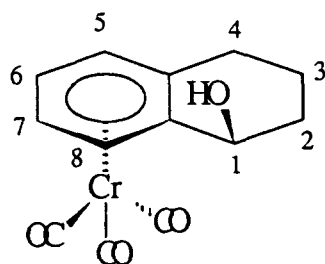
RMN : (CDCl₃/ TMS)

1.67-1.73(3H, m) ; 1.97 (1H, m, OH) ; 2.10 (1H, m)
2.58- 2.62 (1H, m) ; 2.72- 2.76 (1H, m)
4.50 (1H, m, H1) ; 5.09 (1H, d, J = 6.23 Hz, H5)
5.14 (1H, t, J = 6.06 Hz, H7) ; 5.51 (1H, t, J = 6.00 Hz , H6)
5.83 (1H, d, J = 6.30 Hz, H8)

SM (m/e, %) :

284 (M⁺, 26.68) ; 228 (M⁺-2CO, 4.33) ; 210 (M⁺-2CO-H₂O, 0.96)
200(M⁺-3CO, 49.04) ; 182 (M⁺-3CO-H₂O, 29.57)
148 (M⁺-Cr(CO)₃, 6.73) ; 130 (M⁺-Cr(CO)₃-H₂O, 13.70)
119 (C₉H₁₁⁺, 11.30) ; 118 (C₉H₁₀⁺, 4.57) ; 91 (C₇H₇⁺, 32.21)
77 (C₆H₅⁺, 9.13) ; 52 (Cr⁺, 100)

TETRAHYDRONAPHT-1-OL CHROME TRICARBONYLE "TRANS" :



8 b Trans

Point de fusion : 87°C

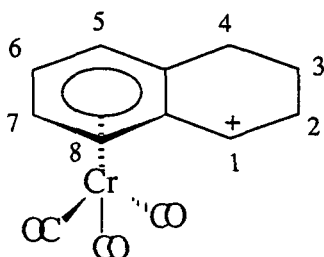
RMN : (CDCl₃/ TMS)

1.72 (2H, m) ; 1.96 (1H, OH) ; 2.10 (1H, m) ; 2.19 (1H, m)
 2.64-2.68 (2H, m) ; 4,63 (1H, m, H1)
 5.19 (1H, d, J = 5.89 Hz, H5) ; 5,26 (1H, t, J = 5.85 Hz, H7)
 5.37 (1H, t, J = 5.73 Hz, H6) ; 5.69 (1H, d, J = 5.78 Hz, H8)

SM (m/e, %) :

284 (M⁺, 3.55) ; 266 (M⁺-H₂O, 1.61) 228 (M⁺-2CO, 1.29)
 210 (M⁺-2CO-H₂O, 1.94)
 200(M⁺-3CO, 14.52) ; 182 (M⁺-3CO-H₂O, 17.42)
 148 (M⁺-Cr(CO)₃, 16.77) ; 130 (M⁺-Cr(CO)₃-H₂O, 49.03)
 119 (C₉H₁₁⁺, 30.00) ; 118 (C₉H₁₀⁺, 10.32) ; 91 (C₇H₇⁺, 53.23)
 77 (C₆H₅⁺, 18.06) ; 52 (Cr⁺, 100)

TETRAHYDRONAPHAPHTYL 1-IUM CHROME TRICARBONYLE



RMN : (CD₂Cl₂/ TMS)

1.98 (2H) ; 2.52 (2H) ; 2.86-2.91 (1H) ; 3.08-3.12 (1H) ; 5.81 (2H)
 5.96 (1H) ; 6.57 (1H) ; 7.08 (1H)

II) PREPARATION DES ETHERS DE BENZYLE ET D'ALLYLE CHROME TRICARBONYLE

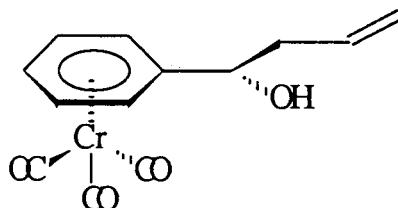
1- Ils sont préparés à partir des alcools benzyliques chrome tricarbonyle et des halogénures d'allyle en présence de NaH dans le THF ; après trois heures d'agitation à température ambiante on fait une filtration ; le filtrat ainsi obtenu est neutralisé avec une solution d'acide (HCl) à 10 % ; le produit est extrait à l'éther éthylique et purifié par chromatographie.

2- Ces éthers peuvent être aussi synthétisés par complexation directe de ligands libres avec le chrome hexacarbonyle.

MODE OPERATOIRE POUR LA TRANSPOSITION

Dans un ballon de 100 ml on dissout 400 mg d'éther de benzyle et d'allyle chrome tricarbonyle dans 40 ml d'éther diéthylique anhydre ; le tout est porté à une température comprise entre -40°C et -60°C . A l'aide d'une seringue on ajoute goutte à goutte 2,5 équivalents de butyl lithium pendant 10 min. Le tout est maintenu sous une atmosphère d'argon pendant 4 à 6 heures ; un suivi en HPLC permet de prévoir la fin de la réaction . On hydrolyse à l'eau ; une extraction à l'éther est menée ; la phase organique est ramenée à pH neutre. Le(s) produit(s) obtenu(s) est (sont) chromatographié(s) .

1-(PHENYL CHROME TRICARBONYLE) BUT 3-ENE 1-OL:



13 a

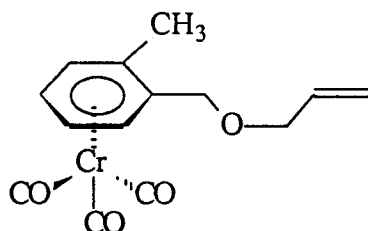
RMN : CDCl_3 : D_2O / TMS

2.47(2H, t, $J = 6.69$ Hz) ; 4.41 (1H, t, $J = 6.41$ Hz, H benzylique)
4.97-6.22 (8H, aromatique + éthylénique)

S.M. (m/e, %) :

284 (M^+ , 5.20) ; 228 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 2.10) ; 200 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 26.5)
182 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$, 3.20) ; 159 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Allyl}$, 6.30)
107 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$, 13.6) ; 77 (C_6H_5^+ , 58.3) ; 52 (Cr^+ , 100)

ETHER D'ALLYL ET D'ORTHO-METHYL BENZYL CHROME TRICARBONYLE:



12b

R.M.N. : CDCl₃ TMS

2.20 (3H, s, CH₃) ; 3.94-4.14 (3H, m, CH₂+CH Benzylique-endo)

4.42 (1H, d, J_{gem} = 11.36 Hz, CH benzylique-exo)

5.14-5.83 (7H, m, CH aromatique + H éthylénique)

S.M. (m/e, %) :

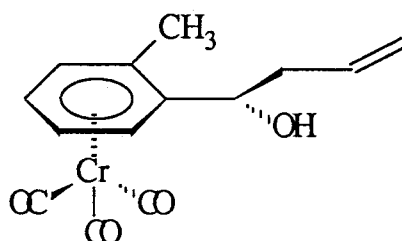
298 (M⁺, 9.6) ; 241 (M⁺-OAllyl, 5.5) ; 214 (M⁺-3CO, 11.7)

172 (M⁺-Allyl-3CO, 31.4) ; 158 (C₈H₁₀⁺, 15.8)

105 (C₈H₉⁺, 54.8) ; 91 (C₇H₇⁺, 30.9) ; 77 (C₆H₅⁺, 15.2)

52 (Cr⁺, 100)

1- (2-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE) BUT 3-ENE 1-OL



13b

R.M.N. : CDCl₃/D₂O TMS

2.19 (3H, s, CH₃) ; 2.30-2.52 (2H, m, J = 6.78 Hz, CH₂)

4.71 (1H, t, J = 6.23 Hz, CH Benzylique) ; 4.98-5.83 (7H, m)

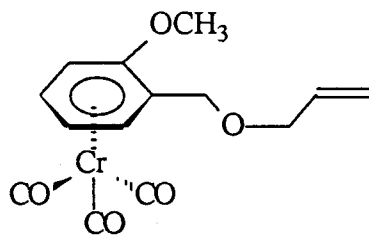
S.M. (m/e, %) :

298 (M⁺, 17.1) ; 257 (M⁺-Allyl, 3.3) ; 214 (M⁺-3CO, 34.2)

196 (M⁺-3CO-H₂O, 36.1) ; 121 (C₈H₉O⁺, 50.0) ; 91 (C₇H₇⁺, 29.5)

77 (C₆H₅⁺, 16.0) ; 52 (Cr⁺, 100)

ETHER D'ALLYL ET DE (2-METHOXY BENZYL CHROME TRICARBONYLE):



12e

R.M.N. : CDCl₃ TMS

3.75 (3H, s, OCH₃)

4.11 (1H, d, $J_{gem} = 12.1$ Hz, H benzylique + H endo)

4.06-4.17 (2H, m, CH₂)

4.57 (1H, d, $J_{gem} = 12.8$, H benzylique exo)

4.18-6.47 (7H, m, H aromatique + H éthylénique)

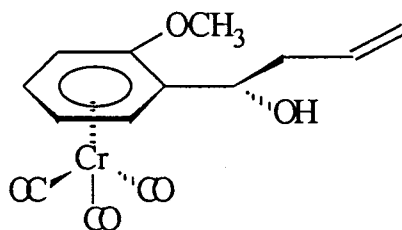
S.M. (m/e, %) :

314 (M⁺, 7.4) ; 258 (M⁺-2CO, 1.1) ; 212 (M⁺-3CO, 18.5)

137 (M⁺-Cr(CO)₃-Allyl, 37.0) ; 121 (M⁺-Cr(CO)₃-OAllyl, 23.8)

91 (C₇H₇⁺, 57.1) ; 77 (C₆H₅⁺, 23.4) ; 52 (Cr⁺, 100)

1-(2-METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYLE) BUT 3-ENE 1-OL(RR,SS):



13e

RR,SS

R.M.N. : CDCl₃ TMS

2.09 (1H, d, $J = 2.73$ Hz) ; 2.29-2.53 (2H, m, $J = 6.7$ Hz, CH₂CH=CH₂)

3.74 (3H, s, OCH₃)

4.85-6.10 (8H, m, 1H benzylique, 4H aromatique, 3H éthylénique)

S.M. (m/e, %) :

314 (M^+ , 6.8) ; 258 ($M^+ - 2CO$, 4.8) ; 212 ($M^+ - 3CO$, 18.5)

230 ($M^+ - 3CO$, 9.3) ; 212 ($M^+ - 3CO - H_2O$, 5.96)

188 ($C_7H_8OCr(CO)^+$, 10.8) ; 178 ($M^+ - Cr(CO)_3$, 0.3)

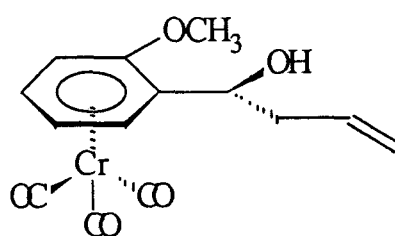
159 ($C_7H_7OCr^+$, 5.5) ; 160 ($M^+ - Cr(CO)_3 - H_2O$)

137 ($C_8H_7O_2^+$, 1.3) 121 ($C_8H_9O^+$, 5.7) ; 107 ($C_7H_7O^+$, 7.3)

91 ($C_7H_7^+$, 16.2) ; 77 ($C_6H_5^+$, 11.6) ; 69 ($C_4H_5O^+$, 6.6)

52 (Cr^+ , 100)

1-(2-METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYL) BUT 3-ENE 1-OL(RS,SR):



13'e

RS,SR

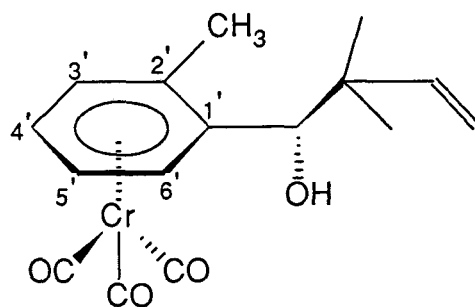
R.M.N. : $CDCl_3$ / D_2O TMS:

2.39- 2.65 (2H, m, $J = 7.7$ Hz, $CH_2CH=CH_2$) ; 3.79 (3H, s, OCH_3)

4.68 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H benzylique)

4.68- 6.03 (7H, m, 4H aromatique, 3H éthylénique)

1-(2-METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYL) 2,2-DIMETHYL BUT 3-ENE 1-OL



13 d

R.M.N. : $CDCl_3$ TMS

1.08 (3H, s, CH_3) ; 1.10 (3H, s, CH_3) ; 1.80 (1H, d, $J = 2.75$ Hz, OH)

2.21 (3H, s, CH_3Ar) ; 4.39 (1H, d, $J = 2.75$ Hz, CH Benzylique)

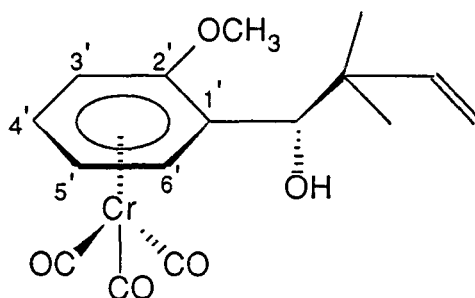
4.98 (1H, d, $J = 17.53$ Hz, H trans) ; 5.07 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H cis)

5.19 (1H, t, $J = 6.42$ Hz, H5') ; 5.43 (1H, t, $J = 6.23$ Hz, H4')
 5.09 (1H, d, $J = 6.24$ Hz, H3') ; 5.72 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H6')
 5.90 (1H, q, $J_{cis} = 10.90$ Hz, $J_{trans} = 17.38$ Hz, CH=CH₂)

S.M. (m/e, %) :

326 (M⁺, 7.1) ; 270 (M⁺-2CO, 0.7) ; 257 (M⁺-C₅H₉, 2.0)
 242 (M⁺-3CO, 31.8) ; 227 (M⁺-C₆H₁₁, 0.8)
 224 (M⁺-3CO-H₂O, 14.2) ; 190 (M⁺-Cr(CO)₃, 0.3)
 173 (M⁺-3CO-C₅H₉ ; 5.3) ; 143 (M⁺-C₆H₁₁O-3CO)
 121 (M⁺-Cr(CO)₃-C₅H₉, 78.0) ; 105 (C₈H₉⁺, 13.8) ; 91 (C₇H₇⁺, 95.3)
 77 (C₆H₅⁺, 63.3) ; 69 (C₅H₉⁺, 42.6) ; 52 (Cr⁺, 100)

1-(2-METHOXY BENZENE CHROME TRICARBONYL) 2,2-DIMETHYL BUT 3-ENE 1-OL



13 f

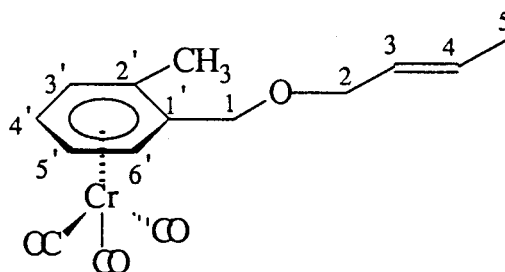
R.M.N. : CDCl₃ TMS

1.02 (3H, s, CH₃ ; 1.10 (3H, s, CH₃) ; 1.62 (1H, d, $J = 2.78$ Hz, OH)
 3.72 (3H, s, OCH₃) ; 4.70 (1H, d, $J = 2.62$ Hz, H benzylique)
 4.91 (1H, t, $J = 6.32$ Hz, H5') ; 4.95 (1H, d, $J = 18.32$ Hz, H trans)
 4.99 (1H, d, $J = 6.18$ Hz, H3')
 5.04 (1H, dd, $J_{cis} = 10.75$, $J_{gem} = 0.66$ Hz, H cis)
 5.53 (1H, td, $J_1 = 6.99$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, H4')
 5.81 (1H, dd, $J_1 = 5.14$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, H6')
 5.99 (1H, q, $J_{cis} = 10.66$ Hz, $J_{trans} = 17.6$ Hz, CH=CH₂)

S.M. (m/e, %) :

342 (M⁺, 6.1) ; 286 (M⁺-2CO, 0.9) ; 273 (M⁺-C₅H₉, 1.6)
 258 (M⁺-3CO, 25.5) ; 243 (M⁺-C₆H₁₁O, 0.5) ; 240 (M⁺-3CO-H₂O, 12.1)
 206 (M⁺-Cr(CO)₃, 0.2) ; 137 (M⁺-Cr(CO)₃-C₅H₉, 58.3)
 121 (C₈H₉O⁺, 12.8) ; 107 (C₇H₇O⁺, 26.1) ; 91 (C₇H₇⁺, 64.1)
 77 (C₆H₅⁺, 42.77) ; 69 (C₅H₉⁺, 36.1) ; 52 (Cr⁺, 100)

ETHER DE BUT 2-ENEYL ET D'ORTHO-METHYL BENZYL CHROME TRICARBONYLE E



12 h

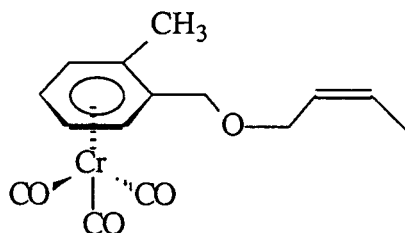
R.M.N. : CDCl_3 TMS

1.73 (3H, d, $J = 6.13$ Hz CH_3) ; 2.20 (3H, s, CH_3) ; 3.99 (2H, m, CH_2)
 4.01 (1H, d, $J_{\text{gem}} = 11.77$ Hz, H benzylique-endo)
 4.36 (1H, d, $J_{\text{gem}} = 11.75$ Hz, H benzylique-exo)
 5.17-5.19 (2H, m) ; 5.35 (1H, t, $J = 6.01$ Hz)
 5.52 (1H, d, $J = 6.11$ Hz) ; 5.61 (1H, m)
 5.76 (1H, m, $J_1 = 6.99$ Hz, $J_2 = 15.33$ Hz)

R.M.N C^{13} CDCl_3 TMS

C1 : 71.8 C2 : 68.62 C3 : 130.59 C4 : 126.82 C5 : 17.77 CH_3 :18.74
 C1' : 105.39 C2' : 108.8 C3' : 93.94 C4' : 93.45 C5' : 90.11 C6' : 95.22
 CO(Cr) : 232.17

ETHER DE BUT 2-ENEYL ET D'ORTHO-METHYL BENZYL CHROME TRICARBONYLE Z



12h

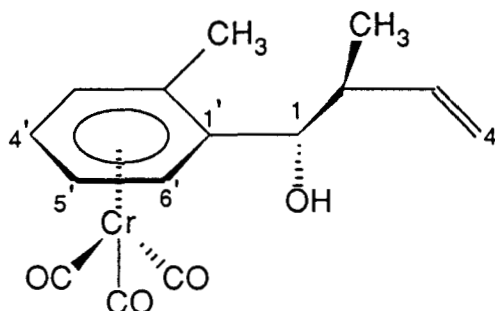
R.M.N. : CDCl_3 TMS

1.69 (3H, d, $J = 6.38$ Hz CH_3) ; 2.20 (3H, s, CH_3) ; 4.15 (2H, m, CH_2)
 4.03 (1H, d, $J_{\text{gem}} = 11.54$ Hz H benzylique-endo)
 4.40 (1H, d, $J_{\text{gem}} = 11.54$ Hz H benzylique-exo)
 5.17-5.18 (2H, m) ; 5.35 (1H, t, $J = 6.02$ Hz)
 5.52 (1H, d, $J = 6.11$ Hz)
 5.58(1H, m) ; 5.76 (1H, m, $J_1 = 6.50$ Hz, $J_2 = 10.50$ Hz)

R.M.N C^{13} $CDCl_3$ TMS

C1 : 68.9 C2 : 66.3 C3 : 128.94 C4 : 126.03 C5 : 17.77 CH3 : 18.74
 C1' : 105.39 C2' : 108.8 C3' : 93.94 C4' : 93.45 C5' : 90.11 C6' : 95.22
 CO(Cr) : 232.17

**1-(2-METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYLE) 2-METHYL BUT
 3-ENE 1-OL ERYTHRO:**



R.M.N. : $CDCl_3$ TMS

1.16 (3H, d, $J = 6.72$ Hz, CH_3) ; 1.87 (1H, d, $J = 3.00$ Hz, OH)
 2.16 (3H, s, CH_3 Ar) ; 2.37 (1H, m, $CH-CH=CH_2$)
 4.57 (1H, dd, $J_1 = 3.00$ Hz, $J_2 = 4.84$ Hz, CH Benzylque)
 5.03-5.13 (2H, m, $CH=CH_2$) ;
 5.12 (1H, dd, $J_1 = 0.7$ Hz, $J_2 = 6.38$ Hz, $H_{3'}$)
 5.25 (1H, td, $J_1 = 0.98$ Hz, $J_2 = 6.36$ Hz, $H_{5'}$)
 5.43 (1H, td, $J_1 = 1.17$ Hz, $J_2 = 6.30$ Hz, $H_{4'}$)
 5.76 (1H, dd, $J_1 = 0.91$ Hz, $J_2 = 6.71$ Hz, $H_{6'}$)
 5.85 (1H, m, $J^3 = 7.23$ Hz, $J_{cis} = 10.47$ Hz, $J_{trans} = 17.42$ Hz)

R.M.N C^{13} $CDCl_3$ TMS

C1: 71.64 C2: 44.16 C3: 139.77 C4: 115.85
 C1': 113.68 C2': 107.83 C3': 94.06 C4': 93.35 C5': 89.07 C6': 91.35
 CH3: 13.34 CH_3 -Ar: 18.86

S.M. (m/e, %) :

312(M^+ , 2.84) ; 294($M^+ - CO$, 0.02) ; 256($M^+ - 2CO$, 0.38)
 242(C_7H_6O , 9.0) ; 228($M^+ - 3CO$, 6.25) ; 210($M^+ - 3CO - H_2O$, 4.82)
 186($C_7H_6OCr(CO)^+$, 1.72) ; 158($M^+ - Cr(CO)_3 - H_2O$, 13.51)
 91($C_7H_7^+$ 15.2) ; 77($C_6H_5^+$, 9.54) ; 52(Cr^+ , 100)

1-(2-METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYLE) 2-METHYL BUT 3-ENE 1-OL ERYTHRO ET THREO :

R.M.N C^{13} ($CDCl_3$, TMS)

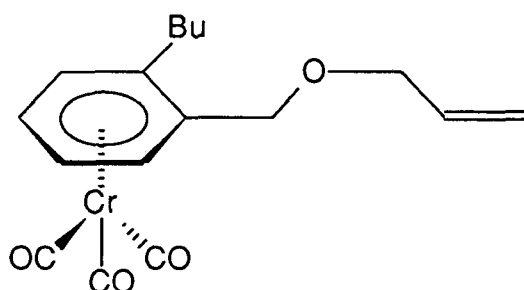
Erythro 13 h		Thréo 13 h	
C1 : 71.64	C2 : 44.16	C1 : 71.39	C2 : 45.00
C3 : 139.77	C4 : 115.85	C3 : 138.05	C4 : 116.91
C1' : 113.68	C2' : 107.83	C1' : 113.72	C2' : 107.63
C3' : 94.06	C4' : 93.35	C3' : 95.23	C4' : 93.47
C5' : 89.07	C6' : 91.35	C5' : 89.85	C6' : 91.99
CH3 : 13.34	CH3-Ar: 18.86	CH3 : 17.06	CH3-Ar: 18.03
CO(Cr) : 232.2		CO(Cr) : 232.2	

1-(2-METHYL PHENYL) 2-METHYL BUT 3-ENE 1-OL ERYTHRO ET THREO :

L'analyse du spectre proton étant difficile sur le mélange de diastéréoisomères complexés , une decomplexation des produits nous a permis d'établir les différentes caractéristiques des isomères thréo et érythro .

Thréo	commun aux deux	Erythro
0.90 ; d, J = 6.79 Hz CH3		1.05, d, J = 6.81 Hz, CH3
2.29 ; s , CH3		2.34 ; s , CH3
4.65 ; d, J = 7.75 Hz ,H α		4.81 ; d , J= 5.54 Hz, H α
	2.52; m , CHCH=CH2	
	5.00-5.19 ; m, CH=CH2	
	5.75-5.84 ; CH=CH2	
	7.10- 7.43; aromatique	

2-BUTYL 1-(ALLYLOXY METHYL) BENZENE CHROME TRICARBONYL:



R.M.N. : CDCl₃ TMS:

0.96 (3H, t, J = 6.5 Hz) ; 1.39-1.65 (4H, m, CH₂CH₂)

2.31-2.52 (2H, m, OCH₂) ; 3.45- 4.02 (2H, m, H benzylique de Bu)

4.5- 6.05 (9H, m, 4H arom , 3H éthylénique, 2H benzylique)

S.M. (m/e, %) :

340 (M⁺, 7.5) ; 312(M⁺-CO, 0.2) ; 299 (M⁺- allyl, 0.4)

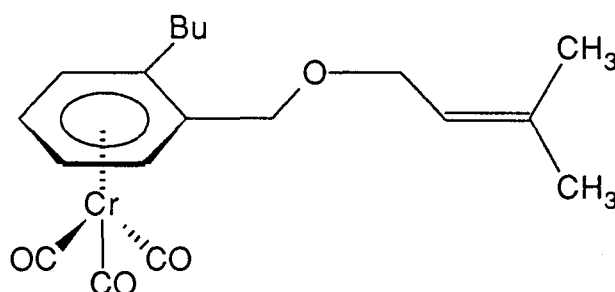
283 (M⁺-Bu ou M⁺-Oallyl,0.4) ; 256 (M⁺- 3CO, 29.1)

212 (C₆H₄Cr(CO)₃⁺, 4.8) ; 204 (M⁺-Cr(CO)₃, 0.5) ;

149 (C₁₀H₁₃O⁺, 12.9) ; 105 (C₇H₅O⁺, 14.9) ; 91 (C₇H₇⁺, 14.9)

77 (C₆H₅⁺, 12.8) ; 52(Cr⁺, 100)

ETHER DE (3-METHYL BUT 2-ENYL) ET D'ORTHO BUTYL BENZYL CHROME TRICARBONYL



R.M.N. : CDCl₃, TMS:

0.95 (3H, t, 6.95 Hz, CH₃) ; 1.41-1.67 (4H, m, CH₂CH₂)

1.70 (3H, s, CH₃) ; 1.76 (3H, s, CH₃) ; 2.25 (1H, m, OCH₂)

2.60 (1H, m, OCH₂) ; 4.02 (1H, d, J_{gem}= 11.29, ΦCH₂O endo)

4.07 (2H, m, J₁= 6,99 Hz, J_{gem}= 11.02 Hz, ArCH₂CH₂)

4.40 (1H, d, J_{gem}= 11.3 Hz, ΦCH₂O exo) ; 5.18- 5.24 (2H, m)

5.32- 5.36 (2H,m) ; 5.50 (1H, d, J= 5.94 Hz)

III) CETOLISATION

1- Par condensation directe en milieu basique

Un mélange équimolaire d'aldéhyde arène chrome tricarbonyle et de cétone correspondante est dissout dans 30 ml d'alcool. Le mélange est maintenu à une température de -15°C ; on ajoute 10 ml d'une solution de soude à 10 % ; on agite pendant 2 à 4 heures , il se forme des cristaux qu'on peut filtrer ; pour revenir à PH neutre on lave abondamment à l'eau et à la fin on lave à l'aide d'éthanol refroidit à -30°C .

Les meilleurs rendements en cétols sont obtenus lorsqu'on fait une extraction à l'éther et une recristallisation dans l'éthanol anhydre.

2 - Par condensation de l'énolate de lithium sur l'aldéhyde chrome tricarbonyle

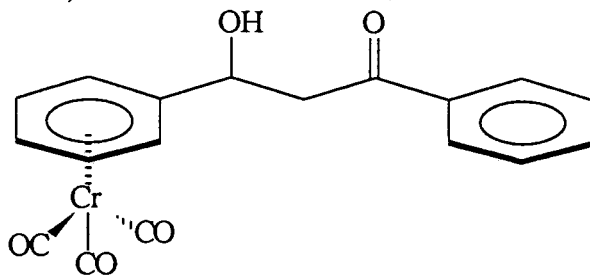
A une solution préparée sous argon de $2.75 \cdot 10^{-3}$ mole de LDA [ou d'amidure de (1-(phényl) éthyl) et d'isopropyl] dans 15 ml d'éther anhydre refroidie à -78°C , on ajoute $2.5 \cdot 10^{-3}$ mole de méthyle cétone. Au bout de deux heures on introduit $2.5 \cdot 10^{-3}$ mole d'aldéhyde complexé dissout dans 15 ml d'éther .

Après 30 min le mélange est hydrolysé en milieu neutre . Après extraction et lavage avec une solution saturée de NaCl, la solution est évaporée . Le cétol pur est obtenu après passage sur une colonne de gel de silice .

Remarque : Le 2,2' bispyridyl est utilisé comme indicateur de l'excès d'amidure.

Abréviation "chal" correspond à la chalcone du cétol correspondant

1-PHENYL 3-HYDROXY 3-(PHENYL CHROME TRICARBONYLE) PROPAN-1-ONE



15a

Point de fusion : 127°C

RMN¹H (CDCl₃):

3.38 (1H) ; 3.41 (2H, d, J = 6.23Hz)

3.03 - 5.73 (6H) ; 7.32 - 8.07 (5H)

SM (m/e, %) :

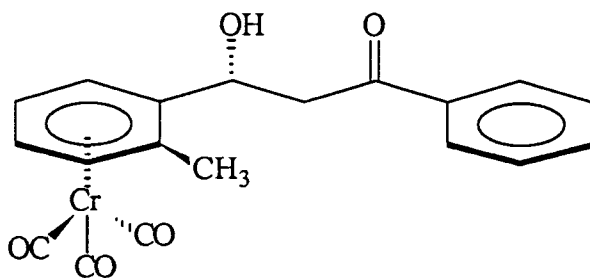
362 (M⁺, 0.02) ; 344 (M⁺ - H₂O, 3.5) ; 288 (M⁺ - H₂O - 2CO, 2)

278 (M⁺ - 3CO, 1) ; 260 (Chal-3CO, 20)

158 (C₆H₅Cr(CO)⁺, 7) ; 120 (C₈H₈O⁺, 24)

105 (C₇H₅O⁺, 90) ; 77 (C₆H₅⁺, 89) ; 52 (Cr⁺, 100)

1-PHENYL 3-HYDROXY 3-(ORTHO METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYL) PROPAN-1-ONE



15b

Point de fusion : 118°C

RMN¹H (CDCl₃) :

2.22 (3H, s, CH₃) ; 3.19 (1H, d, J = 3.5 Hz, OH)

3.18 (1H, dd, J³ = 2.45 Hz, J_{gem} = 17.19 Hz)

3.34 (1H, dd, J³ = 9.20 Hz, J_{gem} = 17.2 Hz)

5.14 (1H, d, J = 6.23 Hz, H^{3'})

5.25 (1H, t, J = 6.37 Hz, H^{5'}) ; 5.26 (1H, m, H benzylique)

5.37 (1H, t, J = 6.24 Hz, H^{4'})

5.84 (1H, d, J = 6.44 Hz, H^{6'}) ; 7.47 (2H, t, J = 7.63 Hz, H^{3''})

7.60 (1H, t, J = 7.64 Hz, H^{4''}) ; 7.95 (2H, d, 7.73 Hz, H^{2''})

SM (m/e, %) :

376 (M⁺, 0.07) ; 358 (M⁺ - H₂O, 1) ; 302 (chal-2CO, 0.4)

292 (M⁺ - 3CO, 0.8) ; 274 (chal-3CO, 7) ; 222 (chal-CrCO₃, 6)

120 (C₈H₈⁺, 55) ; 105 (C₇H₅O⁺, 100) ; 91 (C₇H₇⁺, 35)

52 (Cr⁺, 72)

FAB :

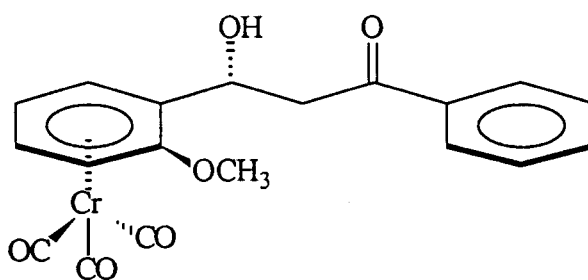
376 (M⁺) ; 358 (M⁺ - H₂O) ; 320 (M⁺ - 2CO) ; 292 (M⁺ - 3CO)

IR (dans KBr)

ν C=O (Cr) : 1870 cm⁻¹ ; 1885 cm⁻¹ ; 1960 cm⁻¹

ν C=O : 1670 cm⁻¹

**1-PHENYL 3-HYDROXY 3-(ORTHO METHOXY PHENYL
CHROME TRICARBONYLE) PROPAN-1-ONE**



15b



Point de fusion : 117°C

RMN¹H (CDCl₃) :

3.24 (1H, dd, $J^3 = 9.14$ Hz, $J_{gem} = 17.18$ Hz)

3.41 (1H, dd, $J^3 = 2.33$ Hz, $J_{gem} = 17.18$ Hz)

3.30 (1H, d, $J = 3.17$ Hz, OH) ;

3.75 (3H, s, OCH₃) ; 4.95 (1H, t, $J = 6.16$ Hz, H_{5'}) ;

5.06 (1H, d, $J = 7.73$ Hz, H_{3'}) ;

5.37 (1H, m) ; 5.50 (1H, t, $J = 6.11$ Hz, H_{4'})

6.1 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H_{6'}) ;

7.46 (2H, t, $J = 7.61$ Hz, H_{3''}) ; 7.59 (1H, t, $J = 7.28$ Hz, H_{4''})

7.95 (2H, d, $J = 7.55$ Hz, H_{2''})

SM (m/e, %) :

374 (M⁺ -H₂O, 2) ; 336 (M⁺ -2CO, 0.4) ; 290 (chal-3CO, 8)

238 (chal- Cr(CO)₃, 4) ; 207 (C₁₅H₁₁O⁺, 100)

105 (C₇H₇O⁺, 34) ; 77 (C₆H₅⁺, 56) ; 52 (Cr⁺, 26)

FAB :

392 (M⁺) ; 374 (M⁺ -H₂O) ; 336 (M⁺ -2CO) ; 308 (M⁺ -3CO)

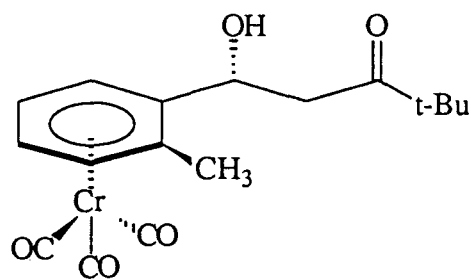
291 (chal⁺ -3CO) ; 239 (chal⁺ - Cr(CO)₃) ; 171 (C₈H₇O₂Cr)

IR (dans KBr)

ν C=O (Cr) : 1860 cm⁻¹ ; 1885 cm⁻¹ ; 1970 cm⁻¹

ν C=O : 1675 cm⁻¹

1-HYDROXY 1-(ORTHO METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYLE) 4,4-DIMETHYL PENTAN-3-ONE



15d

Point de fusion : 102°C

RMN¹H (CDCl₃) :

1.15 (9H, s, C(CH₃)₃) ; 2.18 (3H, s, CH₃)
 3.05 (1H, OH, d, J = 3.37 Hz)
 2.82 (1H, dd, J³ = 9.30 Hz, J_{gem} = 17.32 Hz)
 2.68 (1H, dd, J³ = 2.53 Hz, J_{gem} = 17.29 Hz)
 5.07 (1H, m) ; 5.12 (1H, d, J = 6.34 Hz, H3')
 5.24 (1H, t, J = 6.41 Hz, H5') ; 5.35 (1H, t, J = 6.28 Hz, H4')
 5.77 (1H, d, J = 6.53 Hz, H6')

SM (m/e%) :

356 (M⁺, 0.6) ; 338 (M⁺ - H₂O, 2) ; 328 (M⁺ - CO, 0.02)
 310 (chal- CO, 0.7) ; 272 (chal- Cr(CO)₃, 8)
 147 (C₇H₈Cr⁺, 100) ; 105 (C₇H₅O⁺, 10) ; 91 (C₇H₇⁺, 34)
 52 (Cr⁺, 66)

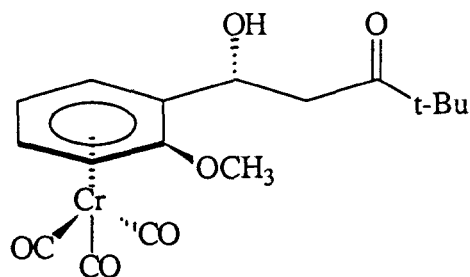
FAB :

356 (M⁺) ; 338 (M⁺ - H₂O) ; 328 (M⁺ - CO) ; 300 (M⁺ - 2CO)
 254 (M⁺ - 3CO - H₂O) ; 203 (MH⁺ - Cr(CO)₃ - H₂O)

IR (dans KBr)

ν C=O (Cr) : 1875 cm⁻¹ ; 1885 cm⁻¹ ; 1965 cm⁻¹
 ν C=O : 1702 cm⁻¹

1-HYDROXY 1-(ORTHO METHOXY PHENYL CHROME TRICARBONYLE) 4,4-DIMETHYL PENTAN-1-ONE



15e

Point de fusion : 104°C

RMN¹H (CDCl₃) :

1.14 (9H, s, C(CH₃)₃)

2.72 (1H, dd, J³ = 9.25 Hz ; J^{gem} = 17.18 Hz)

2.91 (1H, dd, J³ = 2 Hz, J^{gem} = 17.18 Hz)

3.36 (1H, OH, d, J = 3.65 Hz) ; 3.76 (3H, s, OCH₃)

4.94 (1H, t, J = 6.18 Hz, H5')

5.05 (1H, d, J = 6.73 Hz, H3')

5.16 (1H, m, H benzylique) ; 5.48 (1H, t, J = 6.28 Hz, H4')

5.93 (1H, d, J = 6.15 Hz, H6')

SM (m/e, %) :

372 (M⁺, 0.02) ; 354 (M⁺ - H₂O, 3)

344 (M⁺ - CO, 0.01) ; 326 (chal-CO, 0.01)

288 (M⁺ - 3CO, 0.01) ; 370 (chal-3CO, 15)

236 (M⁺ - CrCO₃, 0.1) ; 218 (chal-Cr(CO)₃, 7)

188 (C₁₃H₁₆O⁺, 1) ; 161 (C₇H₈O⁺Cr⁺, 100)

105 (C₇H₅O⁺, 20) ; 77 (C₆H₅⁺, 17) ; 52 (Cr⁺, 43)

FAB :

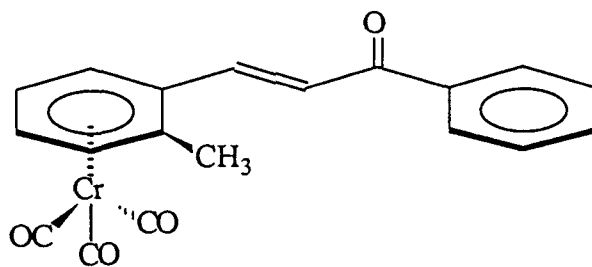
372 (M⁺) ; 355 (M⁺ - H₂O) ; 344 (M⁺ - CO) ; 316 (M⁺ - 2CO)

288 (M⁺ - 3CO) ; 270 (chal - 3CO) ; 218 (chal- Cr(CO)₃)

OBTENTION DES CETONES (α, β) INSTUREES CHROME TRICARBONYLE

Si la condensation des aldéhydes chrome tricarbonyle avec les méthyl cétones est menée dans un milieu alcalin en présence d'éthanol pendant 4 heures à la température ambiante on obtient la chalcone.

**1-PHENYL 3-(ORTHO METHYL PHENYL CHROME
TRICARBONYL) PROP-2-ENE 1-ONE**



16b

Rendement : 70%

Point de fusion : 101°C

RMN¹H (CDCl₃) :

2.37 (3H, s, CH₃)

5.19 (1H, dd, J₁ = 6.37 Hz, J₂ = 0.74 Hz, H3')

5.26 (1H, t, J = 6.25 Hz, H5')

5.55 (1H, t, d, J₁ = 6.30 Hz, J₂ = 0.93 Hz, H4')

5.87 (1H, dd, J₁ = 6.50 Hz, J₂ = 0.67 Hz, H6')

7.36 (1H, d, J = 15.52 Hz, H2)

7.50 (2H, td, J₁ = 7.45 Hz, J₂ = 1.22 Hz, H3'')

7.59 (1H, dd, J₁ = 7.35 Hz, J₂ = 1.4 Hz, H4'')

7.65 (1H, d, J = 15.61 Hz, H3)

8.00 (2H, dd, J₁ = 7.33 Hz, J₂ = 1.72 Hz, H2'')

SM (m/e, %) :

358 (M⁺, 0.72) ; 330 (M⁺ - CO, 0.43)

302 (chal - 2CO, 2.36) ; 274 (M⁺ - 3CO, 36.52)

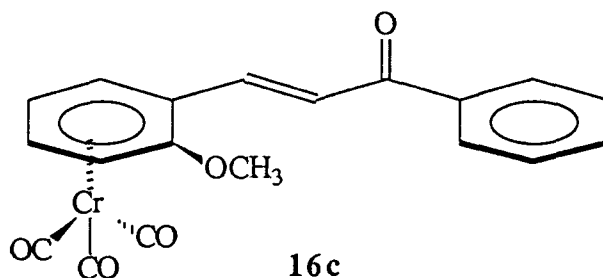
222 (M⁺ - Cr(CO)₃, 23,21) ; 207 (chal - CH₃, 100)

145 (C₁₀H₉O⁺, 17,86) ; 117 (C₉H₉⁺, 13,47)

105 (C₇H₅O⁺, 58,62) ; 91 (C₇H₇⁺, 63,28)

77 (C₆H₅⁺, 52,61) ; 52 (Cr⁺, 38,93)

**1-PHENYL 3-ORTHO METHOXY PHENYL CHROME
TRICARBONYLE PROP-2-ENE 1-ONE**



Rendement : 73%

Point de fusion : 133°C

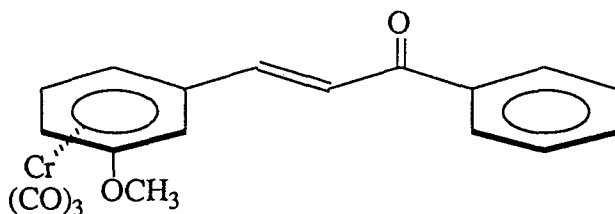
RMN¹H (CDCl₃) :

3.77 (3H, s, OCH₃) ; 4.92 (1H, t, J = 6.24 Hz, H5')
 5.06 (1H, d, J = 6.81 Hz, H3') ; 5.63 (1H, t, J = 6.38 Hz, H4')
 5.95 (1H, d, J = 6.74 Hz, H6') ; 7.31 (1H, d, J = 15.66 Hz, H2)
 7.43 (2H, t, J = 7.67 Hz, H3'') ; 7.51 (1H, t, J = 7.25 Hz, H4'')
 7.72 (1H, d, J = 15.78 Hz, H3) ; 7.91 (2H, d, J = 7.25 Hz, H2'')

SM (m/e, %) :

374 (M⁺, 0.34) ; 290 (M⁺ - 3CO 1,32)
 238 (M⁺ - Cr(CO)₃, 2.55) ; 207 (M⁺ - OCH₃ - Cr(CO)₃, 17.07)
 187 (C₉H₁₁O⁺Cr⁺, 0.74) ; 135 (C₉H₁₁O⁺, 100)
 105 (C₇H₅O⁺, 22,93) ; 92 (C₇H₈⁺, 20.34)
 77 (C₆H₅⁺, 67.80) ; 52 (Cr⁺, 33.41)

**1-PHENYL 3- META METHOXY PHENYL CHROME
TRICARBONYLE PROP-2-ENE 1-ONE**



Rendement : 75%

point de fusion : 125°C

RMN¹H (CDCl₃) :

3.76 (3H, s, CH₃) ; 5.17 (1H, d, J = 6.58 Hz, H6')
 5.22 (1H, dd, J₁ = 6.80 Hz, J₂ = 2.02 Hz, H4')
 5.37 (1H, d, J = 1.17 Hz, H2') ; 5.61 (1H, t, J = 6.64 Hz, H5')
 7.30 (1H, d, J = 15.5 Hz, H2) ; 7.39 (1H, d, J = 15.64 Hz, H3)
 7.50 (2H, t, J = 7.50 Hz, H3'')
 7.60 (1H, td, J₁ = 7.35 Hz, J₂ = 1.28 Hz, H4'')
 7.98 (2H, dd, J₁ = 7.17 Hz, J₂ = 1.64 Hz, H2'')

SM (m/e, %) :

374 (M⁺, 0.82) ; 290 (M⁺ - 3CO, 1.56)
 238 (M⁺ - Cr(CO)₃, 5.24) ; 207 (M⁺ - OCH₃ - Cr(CO)₃, 22.13)
 187 (C₉H₁₁O⁺Cr⁺, 1.28) ; 135 (C₉H₁₁O⁺, 100)
 105 (C₇H₅O⁺, 25.30) ; 92 (C₇H₈⁺, 24.54)
 77 (C₆H₅⁺, 70.54) ; 52 (Cr⁺, 42.52)

RMN C¹³ (CDCl₃ TMS)

Les spectres C¹³ des différentes cétones α,β insaturées 16b 16c et 16f sont rassemblés dans le tableau suivant :

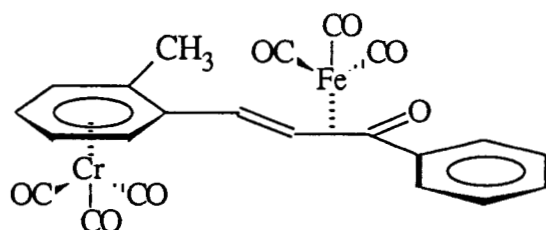
Carbone	16 b	16 c	16 f
CH ₃	19.8	-	-
OCH ₃		55.98	55.84
C1	189.39	198.80	198.45
C2	124.45	122.32	124.68
C3	139.33	137.42	142.34
C1'	99.73	89.14	101.35
C2'	110.91	142.63	73.98
C3'	92.93	73.34	142.29
C4'	93.77	93.55	77.82
C5'	90.01	84.74	93.54
C6'	95.09	93.93	86.24
C1''	138.22	137.97	137.46
C2''&C6''	128.86	128.52	128.62
C3''&C5''	129.15	128.63	132.88
C4''	133.13	132.88	133.17
CO(Cr)	233.02	231.97	232.51

IV) PREPARATION DES COMPLEXES BIMETALLIQUE

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 500 mg de cétone (α, β) insaturée et 2 équivalents de Fe₂(CO)₉, le tout est dissout

dans 40 ml d'éther anhydre , on porte à reflux d'éther pendant 48 heures. Le système est maintenu sous une atmosphère inerte pendant la réaction. Le produit est filtré et purifié sur gel de silice, cristallisé dans l'éthanol.

1-PHENYL 3-(ORTHO METHYL PHENYL CHROME TRICARBONYLE) PROP-2-ENE 1-ONE η^4 FER TRICARBONYLE



17b (RS,SR)

Rendement : 75 %

RMN¹H (CDCl₃) :

2.48 (3H, s, CH₃) ; 3.06 (1H, d, J= 8.58 Hz, H₂)
 5.24 (1H, t, J = 6.28 Hz, H_{5'}) ; 5.29 (1H, d, J = 6.2 Hz, H_{3'})
 5.37 (1H, t, J = 5.24 Hz, H_{4'}) ; 5.39 (1H, d, J = 6.55 Hz, H_{6'})
 6.48 (1H, d, J = 8.58 Hz, H₃) ; 7.51 (2H, t, J = 7.40 Hz, H_{3''})
 7.58 (1H, t, J = 7.23 Hz, H_{4''}) ; 7.97 (2H, d, J = 7.37 Hz, H_{2''})

SM (m/e, %) :

498 (M⁺ , 0.42) ; 470 (M⁺ - CO , 0.03)
 442 (M⁺ - 2CO , 0.35) ; 414 (M⁺ - 3CO , 0.76)
 386 (M⁺ - 4CO , 1.39) ; 358 (M⁺ - 5CO , 3.65)
 330 (M⁺ - 6CO , 2.88) ; 302 (chal + Cr(CO) , 1.49)
 274 (chal + Cr , 26.84) ; 222 (chal , 0.10)
 207 (chal - CH₃ , 100) ; 145 (C₁₀H₉O⁺ , 11.46)
 117 (C₉H₉⁺ , 8.92) ; 105 (C₇H₅O⁺ , 46.04)
 91 (C₇H₇⁺ , 21.18) ; 77 (C₆H₅⁺ , 40.94) ; 52 (Cr⁺ , 25.49)

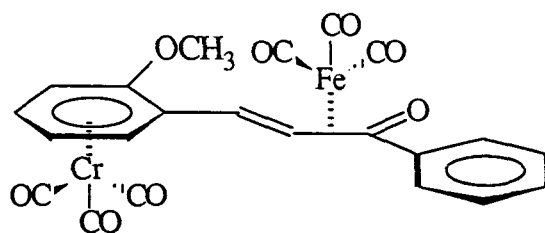
IR (Solution dans CCl₄)

ν C=O (Cr) : 1970 cm⁻¹ ; 1906 cm⁻¹
 ν C=O (Fe) : 1989 cm⁻¹ ; 2014 cm⁻¹ ; 2070 cm⁻¹

IR (KBr)

ν C=O (Cr) : 1870 cm⁻¹ ; 1880 cm⁻¹ ; 1960 cm⁻¹ ;
 ν C=O (Fe) : 1995 cm⁻¹ ; 2002 cm⁻¹ ; 2010 cm⁻¹ ; 2080 cm⁻¹

1-PHENYL 3-(ORTHO METHOXY PHENYL CHROME
TRICARBONYLE) PROP-2-ENE 1-ONE η^4 FER
TRICARBONYLE



17c (RS,SR)

Rendement : 98%

RMN¹H (CDCl₃) :

3.52 (1H, d, J = 9 Hz, H₂); 3.93 (3H, s, OCH₃)
4.94 (1H, t, J = 6.01 Hz, H_{5'}) ; 5.18 (1H, d, J = 6.67 Hz, H_{3'})
5.53 (1H, t, J = 6.17 Hz, H_{4'}) ; 5.66 (1H, d, J = 6.13 Hz, H_{6'})
6.49 (1H, d, J = 9 Hz, H₃) ; 7.50 (2H, t, J = 7.02 Hz, H_{3''})
7.54 (1H, t, J = 7.02 Hz, H_{4''}) ; 7.97 (2H, d, J = 7.33 Hz, H_{2''})

SM (m/e%) :FAB

514 (M⁺) ; 458 (M⁺ - 2CO) ; 430 (M⁺ - 3CO)
402 (M⁺ - 4CO) ; 374 (M⁺ - 5CO) ; 346 (M⁺ - 6CO)
290 (chal + Cr) ; 238 (chal) .

IR (KBr)

ν C=O (Cr) ; ν C=O (Fe): 1860 cm⁻¹ ; 1870 cm⁻¹ ; 1980 cm⁻¹
1970 cm⁻¹; 2002 cm⁻¹ ; 2010 cm⁻¹; 2025 cm⁻¹ ; 2085 cm⁻¹

On regroupe dans le tableau suivant les spectres C¹³ des
produit 17b et 17 c.

Carbone	17 b	17 c
CH ₃	19,18	-
OCH ₃	-	55,93
C1	invisible	invisible
C2	54.78	52.53
C3	71.38	70.84
C1'	107.89	96.76
C2'	106.13	141.03
C3'	92.20	74.19
C4'	90.06	91.03
C5'	89.73	84.92

C6'	94.74	92.63
C1''	142.63	140.87
C2''&C6''	127.09	128.93
C3''&C5''	129.03	131.96
C4''	133.45	132.75
CO(Cr)	233.26	233.10
CO(Fe)	207.69	208.9

**η^6 1-PHENYL 3-(META METHOXY PHENYL CHROME
TRICARBONYLE) PROP-2-ENE 1-ONE η^4 FER
TRICARBONYLE**

Rendement : 95%

Les spectres C^{13} et H^1 RMN des deux diastérisomères ont été étudiés dans la partie théorique

SM (m/e%) :

514 (M^+) ; 458 ($M^+ - 2CO$) ; 430 ($M^+ - 3CO$)

402 ($M^+ - 4CO$) ; 374 ($M^+ - 5CO$) ; 346 ($M^+ - 6CO$)

294 ($M^+ - Cr(CO)_3 - 3CO$) ; 290 (chal + Cr) ; 238 (chal)

IR (Solution dans CCl_4)

ν C=O (Cr) : 1971 cm^{-1} ; 1904 cm^{-1}

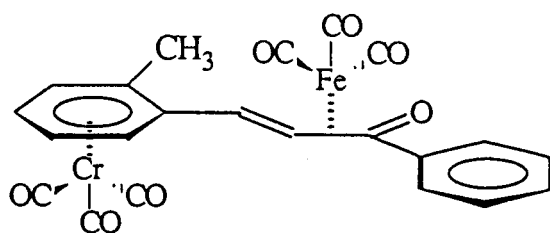
ν C=O (Fe) : 1990 cm^{-1} ; 2016 cm^{-1} ; 2071 cm^{-1}

IR (KBr)

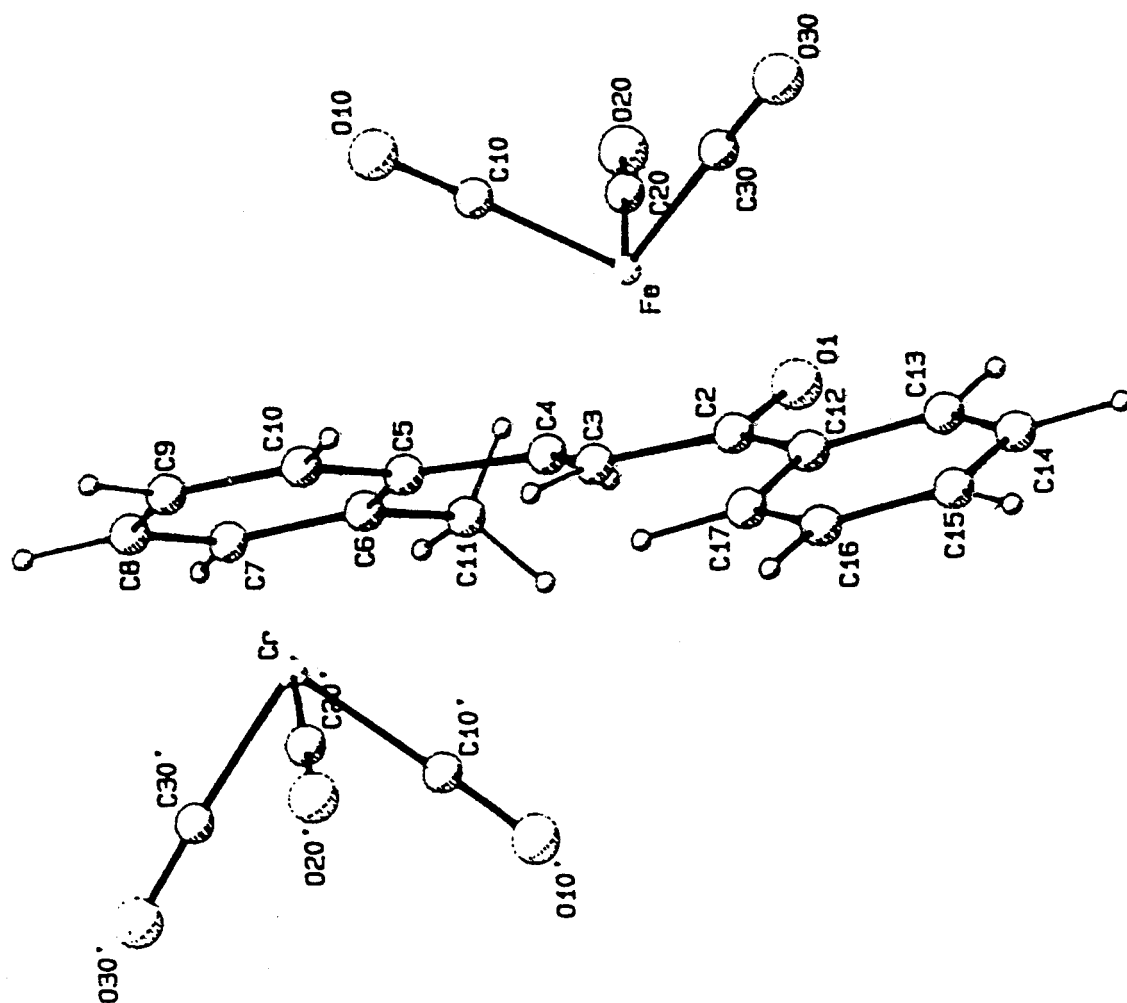
ν C=O (Cr) ; ν C=O (Fe): 1860 cm^{-1} ; 1870 cm^{-1} ; 1985 cm^{-1}

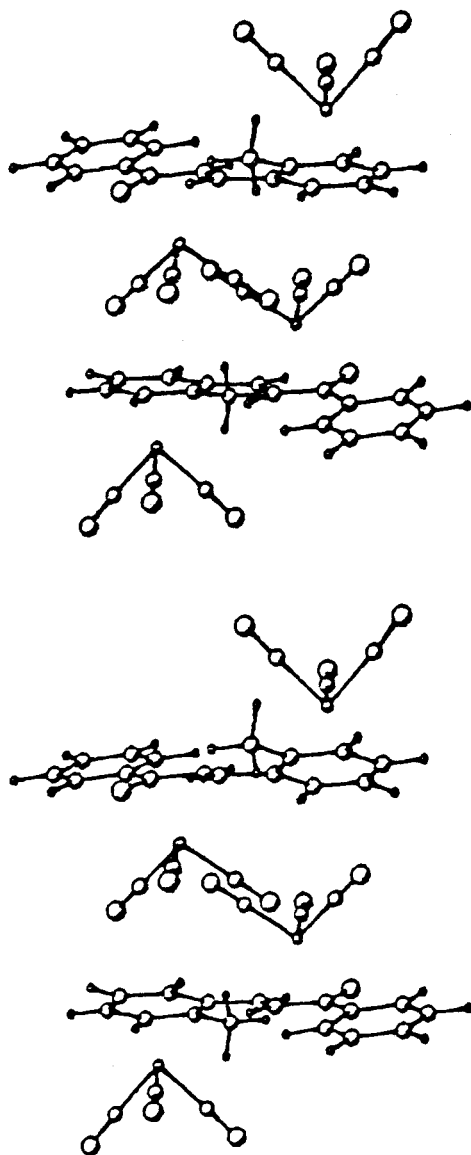
1950 cm^{-1} ; 1960 cm^{-1} ; 1987 cm^{-1} ; 2035 cm^{-1} ; 2090 cm^{-1}

1-PHENYL 3-(ORTHO METHYL PHENYL
 TRICARBONYL) PROP-2-ENE 1-ONE η^4 FER
 TRICARBONYL



17b (RS,SR)





LONGUEURS DE LIAISONS EN Å
Tableau X

Fe - C10"	1.775
Fe - C20"	1.822
Fe - C30"	1.829
Fe - O1	2.017
Fe - C2	2.108
Fe - C3	2.060
Fe - C4	2.118
Cr - C10'	1.834
Cr - C20'	1.818
Cr - C30'	1.832
Cr - C5	2.239
Cr - C6	2.265
Cr - C7	2.233
Cr - C8	2.223
Cr - C9	2.231
Cr - C10	2.216
C10' - O10'	1.147
C20' - O20'	1.153
C30' - O30'	1.153
C10" - O10"	1.137
C20" - O20"	1.126
C30" - O30"	1.130
O1 - C2	1.304
C2 - C3	1.427
C3 - C4	1.423
C3 - C12	1.481
C4 - C5	1.482
C5 - C6	1.441
C5 - C10	1.414
C6 - C7	1.406
C6 - C11	1.506
C7 - C8	1.411
C8 - C9	1.395
C9 - C10	1.410
C12 - C13	1.385
C12 - C17	1.384
C13 - C14	1.383
C14 - C15	1.364
C15 - C16	1.362
C16 - C17	1.389

ANGLES DE VALENCE EN D°

C10" - Fe - OC20"	97.0
C10" - Fe - C30"	90.1
C20' - Fe - C30"	105.2
O1 - Fe - C2	36.8
O2 - Fe - C3	40.0
C3 - Fe - C4	39.8
C10' - Cr - C20'	86.1
C10' - Cr - C30'	86.9
C20' - Cr - C30'	85.2
C5 - Cr - C6	37.3
C6 - CR - C7	36.4
C7 - CR - C8	36.5
C8 - Cr - C9	36.5
C9 - Cr - C10	37.0
C5 - Cr - C10	37.1
Fe - C10" - O10"	178.5
Fe - C20" - O20"	177.3
Fe - C30" - O30"	178.3
Cr - C10' - O10"	177.9
Cr - C20" - O20"	176.9
Cr - C30" - O30"	175.6
O1 - C2 - C3	114.5
O1 - C2 - C12	121.0
C3 - C2 - C12	124.5
C2 - C3 - C4	116.1
C3 - C4 - C5	121.7
C4 - C5 - C6	120.5
C4 - C5 - C10	121.5
C6 - C5 - C10	118.0
C6 - C7 - C8	121.5
C7 - C8 - C9	119.8
C8 - C9 - C10	11.6
C5 - C10 - C9	122.0
C2 - C12 - C13	119.8
C2 - C12 - C17	122.1
C13 - C12 - C17	118.1
C12 - C13 - C14	120.2
C13 - C14 - C15	121.3
C14 - C15 - C16	119.1
C15 - C16 - C17	120.6
C16 - C17 - C12	120.6

BIBLIOGRAPHIE

- 1) B. Nicholls, M.C. Withings. *J. Chem. Soc* ; 551 (1959)
- 2) M. F. Semmelhack, pp 361-421 *New applications of organometallic reagents in organic synthesis* Edited by D. Seyferth tome 1 (1976)
- 3) M. F. Semmelhack, A. Zask. *J. Amer. Chem. Soc.* 2034 (1983)
- 4) W. S. Trahanovsky, R. J. Card. *J. Amer. Chem. Soc.* 2897 (1972)
- 5) P. D. Baird, J. Blagg, S. G. Davies, K. H. Sutton. *Tetrahedron* 171 (1988)
- 6) M. Cais, *Organomet. Chem. Rev.* 435 (1966)
- 7) E. A. Minntz, M. D. Rausch, D. J. Kowalski, Abstracts, 174th National Meeting of American Chemical Society, Chicago III Aup 29- Sep 2 1977 INOR-22
- 8) J. D. Fitzpatrick, L. Watts, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* 1299 (1966)
- 9) C. S. Eschbach, D. Seyferth, P. C. Reeves, *J. Organomet. Chem.* 363 (1976)
- 10) A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, P. V. Petrovskii, Sh. Gkasumov, G.A.Panosyau, D. N. Kursanov. *J. Organomet. Chem.* 381 (1976)
- 11) D. Seyferth, C. S. Eschbach, M. O. Nestle. *J. Organomet. Chem.* C11 (1975)
- 12) R. E. Connor, K. M. Nicholas. *J. Organomet. Chem.* C45 (1977)
- 13) K. M. Nicollas , R. Pettit. *J. Organomet. Chem.* C21 (1972)
- 14) J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit. *J. Organomet. Chem.* 324 (1965)
- 15) D. Seyferth, C. S. Eschbach, *J. Organomet. Chem.* C5 (1975)
- 16) W. S. Trahanovsky, D. K. Wells. *J. Amer. Chem. Soc.* 5870 (1969)
- 17) I. T. Badejo, H. Choi, J. L. Fry. *Tetrahedron Lett.* 4787 (1988)
- 18) S. Top, G. Jaouen. *J. Organomet. Chem.* 143 (1987)
- 19) S. Top, G. Jaouen. *Tetrahedron Lett.* 787 (1978)
- 20) D. Seyferth, J. S. Merola, C. S. Eschbach. *J. Amer. Chem. Soc.* 4124 (1978)
- 21) R.S. Cahn. *J. Chem. Educ.* 116 (1964)
- 22) M. Uemura, T. Kobayashi, T. Minami. Y. Hayashi. *Tetrahedron Lett.* 2479 (1986)
- 23) M. Uemura, T. Kobayashi, K. Isobe. T. Minami, Y. Hayashi. *J. Org. Chem.* 2859 (1986)
- 24) J. Brocard, J. Lebibi, L. Pélinski, M. Mahmoudi. *Tetrahedron Lett.* 6325 (1986)
- 25) J. Brocard, L. Pélinski, J. Lebibi, M. Mahmoudi, L. Maciejewski., *Tetrahedron* , 709 (1989)
- 26) J. Besançon J. Tirouflet. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 861 (1969)
- 27) G. Jaouen, R. Dabard. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2009 (1974)
- 28) D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, T. R. B. Mitchell. *J. Chem. Soc. B.* 1204 (1969)
- 29) Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besançon, J. Tirouflet. *Acta. Cryst.* B28, 3183 (1972)
- 30) M. Uemura, T. Minami, Y. Hayashi. *J. Organomet. Chem.* 119 (1986)

- 31) M. Acampora, A. Ceccon, M. Dulfarra, G. Giacometti, G. Rigatti. *J. Chem. Soc. Perkin II* 483 (1977)
- 32) S. H. Yu, G. A. Olah. *J. Org. Chem.* 1694 (1976)
- 33) G. Jaouen, S. Top, M. J. Mc Glinchey. *J. Organomet. Chem.* C5 (1980)
- 34) A. Ceccon, A. Gambro, A. Venzo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 540 (1985)
- 35) A. Laconi, Thèse 3° Cycle, Université de Lille I (1983)
- 36) J. Lebib, Thèse d'Etat, Université de Lille I (1986)
- 37) G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier, J. Brocard, *J. Amer. Chem. Soc.* 2207 (1984)
- 38) J. Blagg, S. G. Davies. *Tetrahedron* 4463 (1987)
- 39) S. J. Coote, S. G. Davies, K. H. Sutton. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* 1481 (1988)
- 40) T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* 885 (1986)
- 41) R. W. Hoffmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 563 (1986)
- 42) J. A. Marshall, J. Leberton, B. S. Dehoff, T. M. Jenson. *Tetrahedron Lett.* 723 (1987)
- 43) K. Mikami, K. Kawamoto, T. Nakai. *Tetrahedron Lett.* 5799 (1985)
- 44) Y. Fujimoto, M. Ohhara, T. Tersawa, N. Ikekawa. *Tetrahedron Lett.* 3239 (1985)
- 45) J. Brocard, M. Mahmoudi, L. Pélinski, L. Maciejewski. *Tetrahedron Lett.* 2549 (1989)
- 46) J. Blagg, S.G. Davies, N.J. Holman, C.A. Laughton, et B.E. Mobbs. *J. Chem. Soc. Trans I* 1581 (1986)
- 47) J. E. Baldwin, J. De Bernadis, J. E. Patrick. *Tetrahedron Lett.* 353 (1970)
- 48) D. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Rizk. *Liebigs Ann. Chem.* 734 (1970)
- 49) V. Rautenstrauch. *Chemical Communications* 4 (1970)
- 50) M. Uemura, H. Nishimura, Y. Hayashi. *J. Organomet. Chem.* C3 (1989)
- 51) B. Hildebrandt, H. Brikmann, R. W. Hoffmann. *Chem. Ber.* 869 (1990)
- 52) C. H. Heathcock, J. Lampe. *J. Org. Chem.* 4330 (1983)
- 53) A. Solladie-Cavallo. *Advances in metal organic chemistry* vol 1 pp 99-113 J.A.I Press Inc (1989)
- 54) J. C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose. *Tetrahedron Lett.* 3889 (1985)
- 55) M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny. *J. Amer. Chem. Soc.* 768 (1979)
- 56) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber. *Topics in Stereochemistry* Vol 13 Chap 1 pp 1-185 An Interscience Publication John Wiley and sons
- 57) T. Mukaiyama. *Organic Reactions* Vol 28 Chap III pp 203-331 publié par John Wiley and sons (1982)
- 58) A. T. Nielsen, W. Houlhan. *Organic Reactions* Vol 16 publié par John Wiley and sons (1968)
- 59) J. Muzler, J. Segner, G. Brüntrup. *Tetrahedron Lett.* 4651 (1977)

- 60) W. A. Keleschick, C.T. Buse, C. H. Heathcock. J. Amer. Chem. Soc. 247 (1977)
- 61) P. Fellmann, J. E. Dubois. Tetrahedron 1349 (1978)
- 62) H. O. House, D. S. Crumtine, A. Y. Teranishi, H. D. Olmstend. J. Amer. Chem. Soc. 3310 (1973)
- 63) C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Amer. Chem. Soc. 8109 (1977)
- 64) C. H. Heathcock, C. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn J.Lampe. J. Org. Chem. 1066 (1980)
- 65) Organic syntheses, Collective Vol 1 pp78-80 Edited by A. H. Blatt, John Willey and sons (1964)
- 66) J. P. Guthrie, J. Cossar, P. A. Cullimore, N. M. Kamkar. Can. J. Chem. 2621 (1983)
- 67) T. N. Danks, D. Rakshit, S. E. Thomas. J. Chem. Soc., Perkin Trans 2091 (1988)
- 68) N. W. Alcock, T. N. Danks, C. J. Richards, S. Tomas. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 21 (1989)
- 69) J. Fedric, S. Toma, B. Gautheron. J. Organomet. Chem. 211 (1989)
- 70) T.A. Manuel, S.L. Stafford, G.A. Stone. J. Chem. Soc. 3597 (1961)
- 71) M. Cais, M. Feldkimmel. Tetrahedron Lett. 444 (1961)
- 72) M. Mahmoudi J. Lamiot F. Baert, L Maciejewski, J. Brocard. J. Chem. Soc., Chem. Commun.1051 (1990)

