

50376
1994
315

N° d'ordre : 1429

20102 1994
50376
1994
315

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Sophie GOETGHELUCK

**REGIO ET STEREOSELECTIVITE BENZYLTIQUES EN
SERIE η^6 -ARENETRICARBONYLCHROME.
ECHANGES ISOTOPIQUES, FONCTIONNALISATIONS
SPECIFIQUES ET SUCCESSIVES EN META ET EN ORTHO.**

Soutenu le 16 Décembre 1994 devant la commission d'examen :

Président	:	J. BROCARD
Rapporteurs	:	G. JAOUEN E. ROSE
Examineurs	:	A. MORTREUX P. GRANDCLAUDON J. LEBIBI A. LACONI



A mes parents,

A Fred.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Synthèse Organométallique de l'Université des Sciences et Technologies de LILLE I, sous la direction de J. BROCARD, Professeur.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour les enseignements et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués, pour la disponibilité et pour la sympathie qu'il m'a témoignées.

J'exprime mes plus vifs remerciements à L. PELINSKI, Maître de Conférences au laboratoire, pour l'aide permanente et les nombreux conseils et suggestions, qu'elle a su m'apporter tout au long de cette thèse.

Monsieur G. JAOUEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et Monsieur E. ROSE, Directeur de recherches à l'Université P. et M. Curie de Paris m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail. Je leur adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de LILLE I, a bien voulu siéger ce jury. Je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur P. GRANDCLAUDON, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE I, Monsieur J. LEBIBI, Recteur de l'Université des Sciences et Techniques de MASUKU (Gabon) et Monsieur A. LACONI, Docteur, Société CALAIRE, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier J. LAMIOT, pour le temps qu'elle a gentiment consacré à la réalisation des analyses RX, B. MOUCHEL, pour la patience dont il a fait preuve lors de l'étude de quelques molécules par RMN ^{17}O à 400 Mz et A. DELANNOY pour les spectres de masse.

Je ne saurai oublier mes camarades de laboratoire pour leur amitié, leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Je tiens particulièrement à remercier L. MACIEJEWSKI, Maître de Conférences au laboratoire pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et P.-B. BILALA pour son aide lors de l'obtention des derniers résultats..

SOMMAIRE

PARTIE THEORIQUE 1

INTRODUCTION GENERALE 1

INTRODUCTION GENERALE 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 6

CHAPITRE I :

**ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ECHANGES ISOTOPIQUES
D'ARENETRICARBONYLCHROME A CYCLE LATERAL SATURE A 6
CHAINONS** 8

INTRODUCTION 8

ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZYLIQUES SUR LES
TETRALINETRICARBONYLCHROME 11

ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZYLIQUES SUR LES
XANTHENE- ET LES DIHYDROANTHRACENETRICARBONYLCHROME 15

CONCLUSION 19

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 20

CHAPITRE II :

**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE
BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO PAR RAPPORT A UN
SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR OU ATTRACTEUR** 21

INTRODUCTION 21

ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN POSITIONS BENZyliQUES META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR	32
<i>I- CONDENSATION SUR LES 2,3-DIMETHYLBENZENETRICARBONYLCHROME SUBSTITUES EN POSITION 1</i>	32
I-A 2,3-DIMETHYLANISOLETRICARBONYLCHROME <u>1a</u>	32
I-A-1 Condensation sur le formaldéhyde	32
I-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde	33
I-B 2,3-DIMETHYL-1-(N,N-DIMETHYLAMINO)BENZENETRICARBONYLCHROME <u>2a</u>	33
I-B-1 Condensation sur le formaldéhyde	33
I-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde	34
<i>II-CONDENSATION SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME SUBSTITUEES EN POSITION 5</i>	35
II-A 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME <u>3a</u>	35
II-A-1 Condensation sur le formaldéhyde	35
II-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde	36
II-B 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYLCHROME <u>4a</u>	37
II-B-1 Condensation sur le formaldéhyde	37
II-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde	38
II-B-3 réaction sur l'iodométhane	38
II-B-4 réaction sur le diméthyldisulfide	39
II-B-5 réaction sur le tertiobutylnitrite	39
II-C STEREOCHIMIE ANTI DES ATTAQUES ELECTROPHILES SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME	40
FONCTIONNALISATIONS REGIOSPECIFIQUES SUCCESSIVES META ET ORTHO DE LA 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYLCHROME <u>5a</u>	42

ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN SUBSTITUANT ELECTROATTRACTEUR	44
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

CONCLUSION	51
------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
-----------------------------	----

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA REGIOSPECIFICITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE BENZYLIQUE SUR LES TETRALINE-TRICARBONYLCHROME : SYNTHESE D'UN LIGAND CHIRAL DE CATALYSEUR D'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE	55
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

INTRODUCTION	55
--------------	----

SYNTHESE DES ENANTIOMERES PURS DE L'EXO-1,4-DIHYDROXYMETHYL-5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME <u>3c</u>	58
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<i>I ESSAIS DE RESOLUTION DU MELANGE RACEMIQUE <u>3c</u></i>	58
--------------------------------------------------------------	----

<i>II SYNTHESE DE LA 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME <u>3a</u></i>	58
------------------------------------------------------------------------	----

<i>III DETERMINATION DE LA CONFIGURATION ABSOLUE DES COMPLEXES</i>	60
--------------------------------------------------------------------	----

CONCLUSION	63
------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	64
-----------------------------	----

CONCLUSION GENERALE	66
---------------------	----

PARTIE EXPERIMENTALE	68
MODES OPERATOIRES GENERAUX	69
CHAPITRE I :	
ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ECHANGES ISOTOPIQUES D'ARENE-TRICARBONYLCHROME A CYCLE LATERAL SATURE A 6 CHAINONS	71
ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZYLIQUES SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME	71
ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZYLIQUES SUR LES XANTHENE- ET LES DIHYDROANTHRACENETRICARBONYLCHROME	81
CHAPITRE II :	
ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN POSITIONS BENZYLIQUES META/ORTHO PAR RAPPORT A UN SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR OU ATTRACTEUR	88
ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN POSITIONS BENZYLIQUES META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR	88
I-A 2,3-DIMETHYLANISOLEBENZENETRICARBONYLCHROME <u>1a</u>	88
I-A-1 Condensation sur le formaldéhyde	89
I-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde	92
I-B 2,3-DIMETHYL-1-(N,N-DIMETHYLAMINO)BENZENETRICARBONYLCHROME <u>2a</u>	94
I-B-1 Condensation sur le formaldéhyde	95
I-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde	99
II-A 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME <u>3a</u>	102
II-A-1 Condensation sur le formaldéhyde	103
II-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde	104

II-B 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYLCHROME <u>4a</u>	106
II-B-1 Condensation sur le formaldéhyde	108
II-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde	109
II-B-3 réaction sur l'iodométhane	110
II-B-4 réaction sur le diméthyldisulfide	111
II-B-5 réaction sur le tertiobutylnitrite	112
II-C STEREOCHIMIE ANTI DES ATTAQUES ELECTROPHILES SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME	113
 FONCTIONNALISATIONS REGIOSPECIFIQUES SUCCESSIVES META ET ORTHO DE LA 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYL- CHROME <u>5a</u>	115
 ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN POSITIONS BENZyliQUES META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN SUBSTITUANT ELECTROATTRACTEUR	118
 CHAPITRE III : APPLICATION DE LA REGIOSPECIFICITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE BENZyliQUE SUR LES TETRALINE- TRICARBONYLCHROME : SYNTHESE D'UN LIGAND CHIRAL DE CATALYSEUR D'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE	130
 SYNTHESE DES ENANTIOMERES PURS DE L'EXO-1,4- DIHYDROXYMETHYL-5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME	130
 ANNEXE	135

INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses études sur la chimie des composés arénetricarbonylchrome ont montré les modifications profondes des propriétés chimiques des dérivés benzéniques, provoquées par la complexation. Le schéma 1 résume les effets produits par l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur la réactivité des arènes :

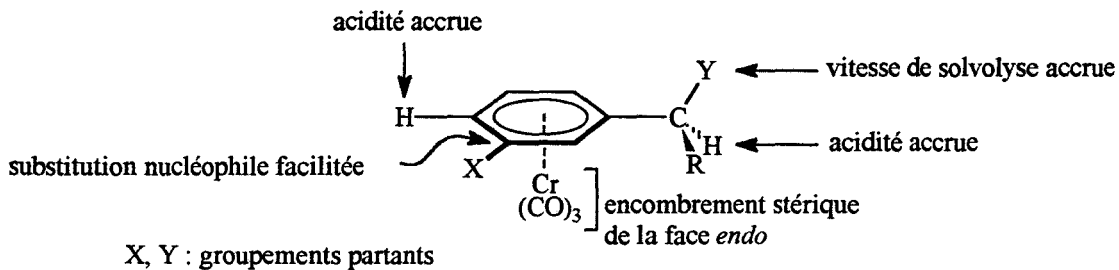


schéma 1

Les principales influences du groupement tricarbonylchrome proviennent de son caractère électroattracteur, comparable à celui d'un substituant nitro situé sur le cycle [1]. Cette propriété entraîne une augmentation de l'acidité des protons aromatiques et benzyliques, et facilite les additions nucléophiles et les substitutions aromatiques. De nombreux exemples mettent en évidence ce phénomène :

L'addition d'un nucléophile sur le benzénetricarbonylchrome génère un intermédiaire cyclohexadiényle complexé pouvant être protoné ; le cyclohexa-1,3-diène obtenu est décomplexé (schéma 2) [2].

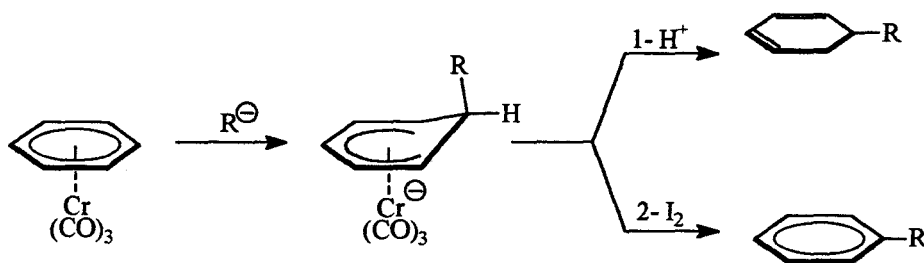


schéma 2

Lorsque cet intermédiaire est oxydé, la perte de l'hydrogène *endo* fournit un benzène alkylé, résultant d'une substitution nucléophile (schéma 2) [2-3].

Dans le cas d'arènes substitués par un groupement électrodonneur (OR, R₂N, F), la régiosélectivité des additions nucléophiles est importante : l'attaque se fait principalement en position relative méta [4].

Les substitutions nucléophiles sont également favorisées par l'entité Cr(CO)₃ [5]. Brown et Raju ont étudié la réaction de substitution *ipso* sur quelques halogénobenzène-tricarbonylchrome. La réaction est du type S_N2 (schéma 3) [6].

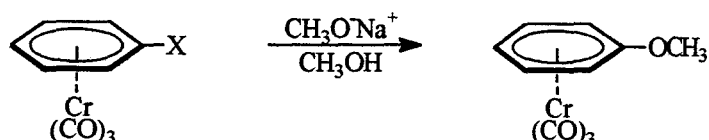


schéma 3

De même, Rose et coll. ont réalisé des substitutions aromatiques *ciné* et *télé* (schéma 4) [7].

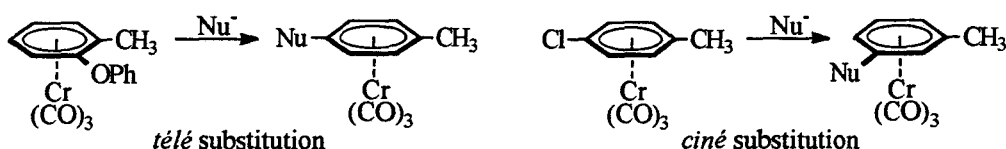


schéma 4

Trahanovsky et coll. ont utilisé l'aptitude du tricarbonylchrome à faciliter la formation des carbanions aryliques ; ils ont placé le benzène-tricarbonylchrome en solution avec le *n*-butyllithium. La réaction débute par l'abstraction d'un proton pour générer un intermédiaire aryllithium-tricarbonylchrome, qui, par addition d'iodométhane, fournit le toluène complexé (schéma 5) [8].

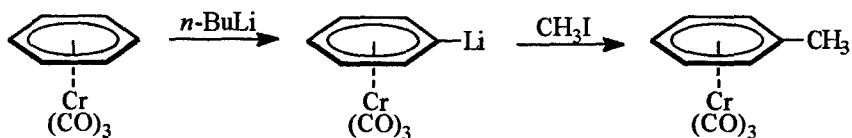


schéma 5

La formation de carbanions aryliques est un processus régiosélectif [9] : l'arrachement de protons aromatiques d'anilines et de phénols monosubstitués par le *n*-BuLi suivi par l'addition d'un électrophile permet l'introduction de différents groupes fonctionnels en position méta [10].

Enfin, le caractère électroattracteur de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est utilisé en synthèse pour augmenter la réactivité benzylique des composés aromatiques et pour générer des carbanions benzyliques stables [11].

Trahanovsky a mis en évidence la mobilité des protons benzyliques grâce à l'échange isotopique effectué sur le 1,4-diphénylbutanetricarbonylchrome (schéma 6) [12].



schéma 6

De même, le phénylacétate de méthyle complexé est méthylé en position benzylique, alors que l'analogue non complexé est inerte dans les mêmes conditions de réaction [13].

Une étude sur le 1,2-diphényléthanetricarbonylchrome a montré que la présence de la fonction ester en α du site benzylique n'était pas nécessaire pour que la position benzylique proche du cycle complexé soit réactive : le complexe a été placé en solution avec tBuOK et CH_3I dans le DMSO ; une méthylation a eu lieu du côté du phényle complexé (schéma 7) ; le caractère électroattracteur du greffon tricarbonylchrome augmente suffisamment l'acidité des hydrogènes pour activer la position benzylique [14].



schéma 7

Le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est capable de stabiliser les charges négatives, mais il est également capable de stabiliser les ions carbénium benzyliques : un effet de participation d'une

orbitale d du chrome facilite le départ du groupement partant. Cette particularité a été mise en évidence par la préparation aisée d'éthers et d'amines α -phénylés [15].

L'encombrement stérique du tricarbonylchrome protège en partie ou totalement la face *endo* des arènes vis-à-vis des réactifs. Par exemple, plusieurs études ont montré que la réduction des 1-indanone- et 1-tétralonetricarbonylchrome est stéréospécifique, quelles que soient la nature et la position des substituants : l'attaque des réactifs a lieu uniquement sur la face opposée au $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (schéma 8) [16].

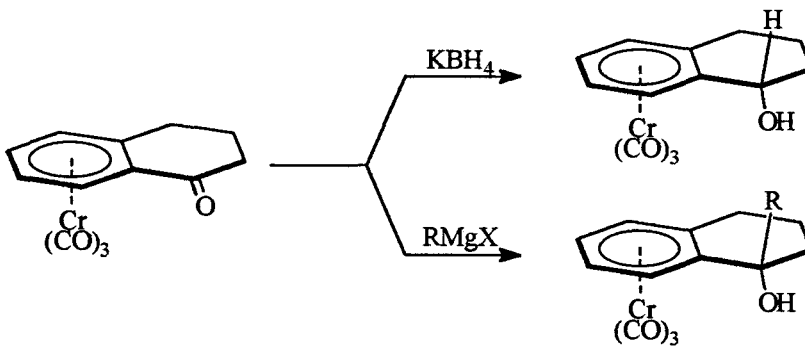
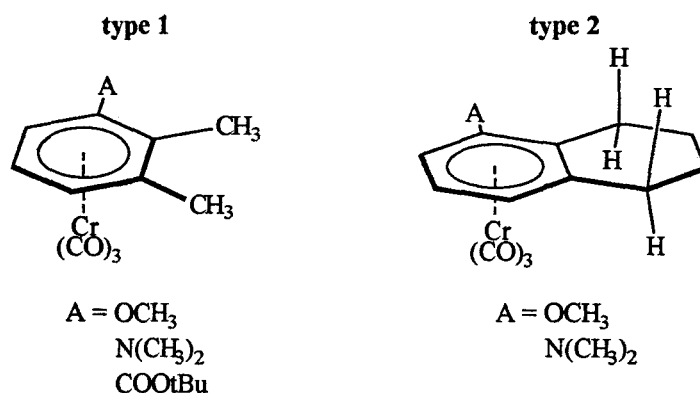


schéma 8

Les complexes arènetricarbonylchrome constituent donc une catégorie de composés riches en intérêt, couvrant un vaste domaine de recherche. Le travail présenté dans ce mémoire complète l'étude de la régio et de la stéréosélectivité des attaques électrophiles en position benzylique.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la stéréosélectivité des attaques électrophiles. Nous préciserons la limite de réactivité des protons benzyliques *syn*, à l'aide d'une réaction d'échanges isotopiques effectuée sur des dérivés de la tétraline-, du xanthène- et du dihydroanthracènetricarbonylchrome.

Dans la seconde partie, une étude sur la régiosélectivité, influencée par un substituant à caractère électronique donneur ou attracteur, permet de mettre en évidence la compétitivité des positions benzyliques en ortho/méta de substituant A des composés du type 1 et 2.



Nous mettons ensuite à profit la double régiospécificité des réactions électrophiles sur les composés de type 2, en fonctionnalisant successivement et inversement les positions exo-1 et exo-4 de la 5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome.

Dans la troisième partie, la stéréospécificité d'attaque du méthanal sur la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome est appliquée à la synthèse d'un ligand chiral optiquement pur, susceptible d'être inducteur dans un catalyseur d'hydroformylation asymétrique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F. Terrier, P. G. Farrell, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 1985, **4**, 1291-1296.
- 2- a) M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff et A. Yamashita, *Tetrahedron*, 1981, **37**, 23, 3957-3965.
b) M. F. Semmelhack, *Pure & Appl. Chem.*, 1981, **53**, 2379-2388.
- 3- W. R. Jackson et W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 1221-1228.
- 4- a) M. F. Semmelhack, G. R. Clark, R. Farina et M. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 217-218.
b) T. A. Albright et B. K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 3092-3097.
c) A. Solladié-Cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 3047-3050.
d) W. R. Jackson, I. D. Rae, M. G. Wong, M. F. Semmelhack et J. N. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 1359-1360.
- 5- a) J. F. Bunnett et H. Hermann, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 26, 4081-4087.
b) F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose et J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **415**, 223-255.
- 6- D. A. Brown et J. R. Raju, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 40-43.
- 7- F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 942-943, et références citées.
- 8- a) R. J. Card et W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 13, 2556-2559.
b) R. J. Card et W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 13, 2560-2566.

- 9- P. J. Dickens, J. P. Gilday, J. T. Negri et D. A. Widdowson, *Pure & Appl. Chem.*, 1990, **62**, 4, 575-581.
- 10- M. Fukui, T. Ikeda et T. Oishi, *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 15, 1605-1608.
- 11- a) G. Jaouen, S. Top et M. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **195**, C5-C8.
b) R. C. Kerbert, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **254**, 131-142.
c) A. Ceccon, A. Gambaro, A. M. Romanin et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **254**, 199-205.
d) A. Ceccon, A. Gambaro, A. M. Romanin et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **275**, 209-222.
- 12- W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8, 2897-2898.
- 13- G. Jaouen, A. Meyer, G. Simonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1975, **20**, 813-814.
- 14- G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, 1979, **35**, 2249-2254.
- 15- S. Top, B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 1978, **9**, 787-790.
- 16- a) W. R. Jackson et T. R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 1228-1230.
b) G. Jaouen, B. Caro et J.-Y. Le Bihan, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C*, 1972, 902-904.
c) B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 1974, **14**, 1229-1232.
d) B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 1974, **24**, 2061-2064.

CHAPITRE I :

**ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ECHANGES ISOTOPIQUES
D'ARENETRICARBONYLCHROME A CYCLE LATERAL SATURE A
6 CHAINONS**

INTRODUCTION

L'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ augmente l'acidité des protons benzyliques. Ce phénomène a été illustré par la méthylation du 1,2-diphényléthanetricarbonylchrome [1].

Lorsque l'arènetricarbonylchrome porte une chaîne latérale cyclique (schéma 1), l'aspect stéréochimique des réactions benzyliques apparaît. La différenciation des deux faces de la molécule par le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ permet de distinguer les hydrogènes benzyliques *syn* des hydrogènes benzyliques *anti*, qui n'ont pas la même réactivité.

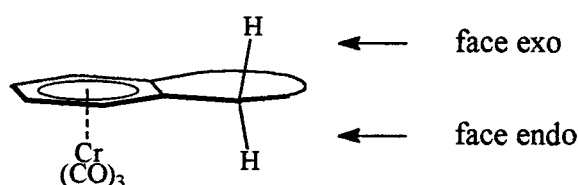


schéma 1

Trahanovsky et coll. furent les premiers à s'intéresser à la stéréochimie des échanges isotopiques des arènetricarbonylchrome. Leur étude de l'indanetricarbonylchrome **1a** a montré que l'échange hydrogène-deutérium benzylique est stéréospécifique : lorsque **1a** est placé dans une solution de $\text{tBuOK}/\text{DMSO-D}_6$, seuls les protons benzyliques de la face opposée au greffon tricarbonylchrome sont substitués par des deutérium (schéma 2) [2].



schéma 2

Les protons benzyliques *anti* sont échangés à plus de 96% en 15 minutes, alors que les *syn* sont inertes même après 4h de réaction.

Ils ont obtenu des résultats similaires avec les 1-méthylindanetricarbonylchrome syn et anti **1b** et **1c** soumis aux mêmes conditions (schéma 3).

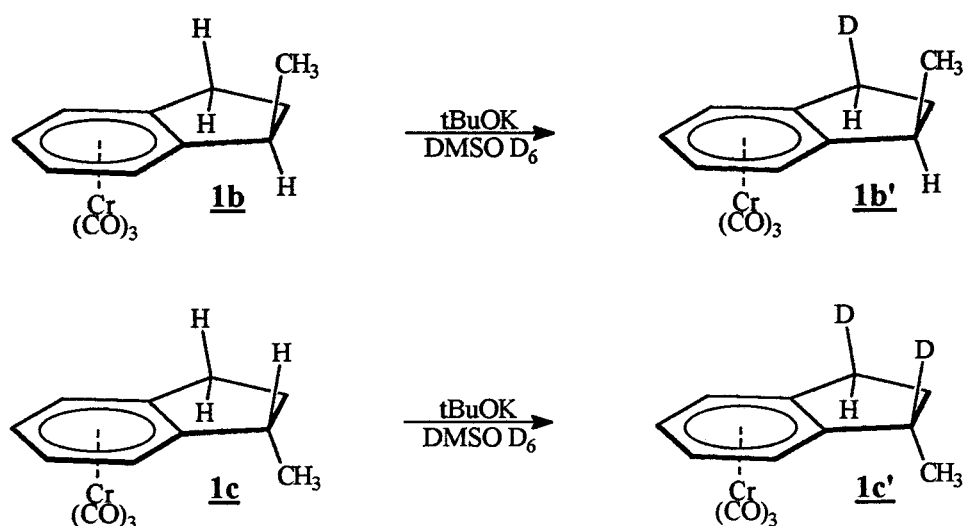


schéma 3

Du point de vue de la régiosélectivité, la présence d'un groupement électrodonneur affecte l'échange isotopique. Lorsque le 3,4-diméthylanisoletetricarbonylchrome est mis en solution en présence de tBuOK et d'acétone- D_6 dans le DMSO, l'échange a lieu uniquement en position méta par rapport au méthoxy (schéma 4) [3].

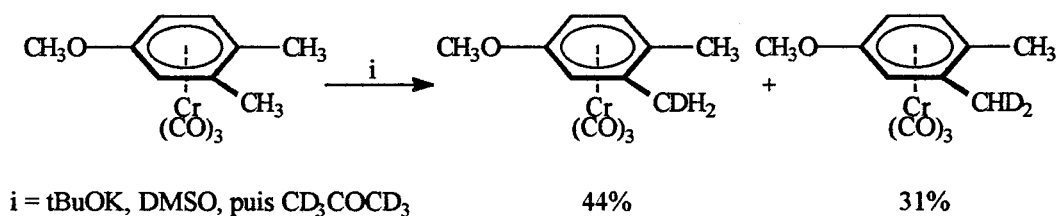


schéma 4

La différence d'acidité des hydrogènes benzyliques en positions 3 et 4 du 3,4-diméthyl-1-(N,N-diméthylamino)benzénetricarbonylchrome a été étudiée par réaction d'échanges isotopiques, effectuée avec tBuOK dans trois milieux différents : acétone D_6 , acétone D_6 en présence de DMSO, DMSO-D_6 . Cette étude a permis de montrer que la sélectivité de l'échange était liée à l'acidité thermodynamique : plus le milieu est polaire, plus la

formation du carbanion est favorisée. Ce dernier est ensuite attaqué par le solvant polaire (schéma 5) [4].

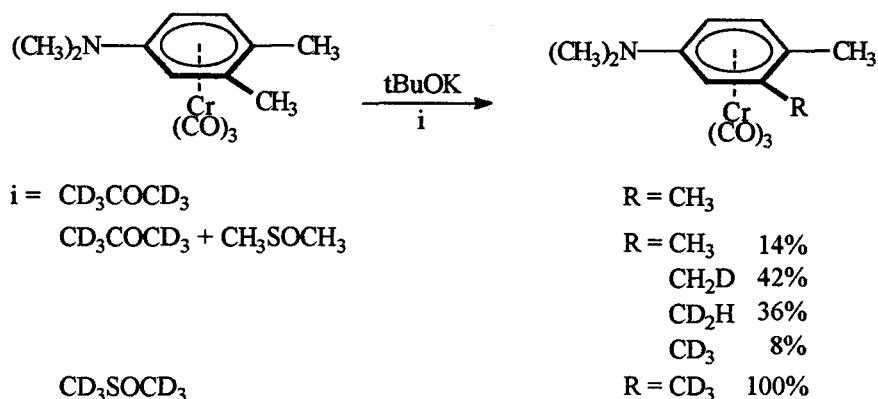


schéma 5

De même, des échanges isotopiques ont été réalisés sur des éthylbenzènes et des p-tertiobutyltoluènes complexés par un greffon du type $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$; la nature de L détermine la réactivité des protons. L'influence de la complexation agit sur l'acidité cinétique et thermodynamique de l'ensemble des protons benzyliques et à ces effets s'ajoute l'effet électronique du substituant qui stabilise ou déstabilise le carbanion selon leur position relative [4].

Le thème de la régiosélectivité sera développé en détail dans le second chapitre de ce mémoire.

Nous nous proposons, dans cette première partie, d'étudier la limite stéréochimique de réactivité des hydrogènes benzyliques *syn* de complexes portant un cycle latéral à 6 chaînons vis-à-vis de l'échange isotopique : nous observerons l'influence de substituants susceptibles de modifier l'acidité des hydrogènes *syn* et de la flexibilité du cycle latéral sur la réactivité de ces hydrogènes.

**ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZyliQUES SUR LES
TETRALINETRICARBONYLCHROME**

A la différence de l'indane **1a**, la tétralinetricarbonylchrome **2a** possède un cycle latéral plus flexible à six chaînons. Lors de la réaction d'échange isotopique sur ce composé, tous les protons benzyliques *anti* et *syn* sont remplacés par des deutérium (schéma 6) [5].



schéma 6

Ce résultat, en opposition avec celui de Trahanovsky [2], montre que le plan du noyau aromatique complexé ne peut constituer la limite de réactivité des hydrogènes benzyliques.

D'autre part, la réaction d'échange isotopique a été effectuée sur le mélange des 1-méthyltétralinetricarbonylchrome cis et trans **2b** et **2c** (schéma 7) [6] :





schéma 7

Le résultat est digne d'intérêt : l'hydrogène benzylique tertiaire *syn* reste inchangé comme celui de l'indane **1b**, contrairement à l'hydrogène secondaire *syn*, qui s'échange comme celui de la tétraline **2a**.

Le tableau 1 rassemble les données RMN ^1H des composés **2** avant et après échange [7] :

	H_1 anti et <i>syn</i> - H_4 <i>syn</i> et anti	CH_3
2a	massif à 2,5 - 2,7 ppm	-
2a'	disparaît totalement	-
2b	massif à 2,4 - 2,8 ppm	doublet à 1,32 ppm
2b'	disparaît totalement	singulet à 1,32 ppm
2c	massif à 2,4 - 2,8 ppm	doublet à 1,25 ppm
2c'	disparaît à l'exception du multiplet du H_1 <i>syn</i>	inchangé

tableau 1

La différence de réactivité entre les hydrogènes benzyliques *syn* de **1a** et de **2a** peut s'expliquer par une différence de stéréochimie. Les hydrogènes benzyliques de **2a**, par la flexibilité du cycle latéral, peuvent adopter une position plus équatoriale et plus réactive que ceux de **1a**.

Ce seul argument stéréochimique devient insuffisant pour expliquer l'échange, et l'absence d'échange, observé avec **2c**. En effet, l'équilibre conformationnel du cycle latéral place tour à tour les deux H *syn* en positions identiques par rapport à l'ensemble noyau aromatique / métal. Ils ont cependant un comportement opposé.

D'autre part, expliquer cette différence avec les effets électroniques, en avançant que l'hydrogène secondaire de **2c** est plus acide et s'échange mieux que l'hydrogène tertiaire, n'est pas satisfaisant : appliqué à **1a**, qui n'échange qu'un hydrogène secondaire, l'argument est insuffisant.

La dualité de comportement de ces hydrogènes donne à **2c** un intérêt particulier pour étudier l'influence des effets électroniques de substituants.

Dans ce but, l'échange isotopique a été effectué sur des tétralinetricarbonylchrome à substituants susceptibles d'augmenter l'acidité des H benzyliques. Nous avons placé la 7-méthoxy-trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome **2d**, l'exo-1,4-dihydroxyméthyltétralinetricarbonylchrome **2e** et la trans-1-hydroxyméthyl-7-méthoxytétralinetricarbonylchrome **2f** dans une solution de DMSO D₆ en présence de tBuOK (schéma 8).

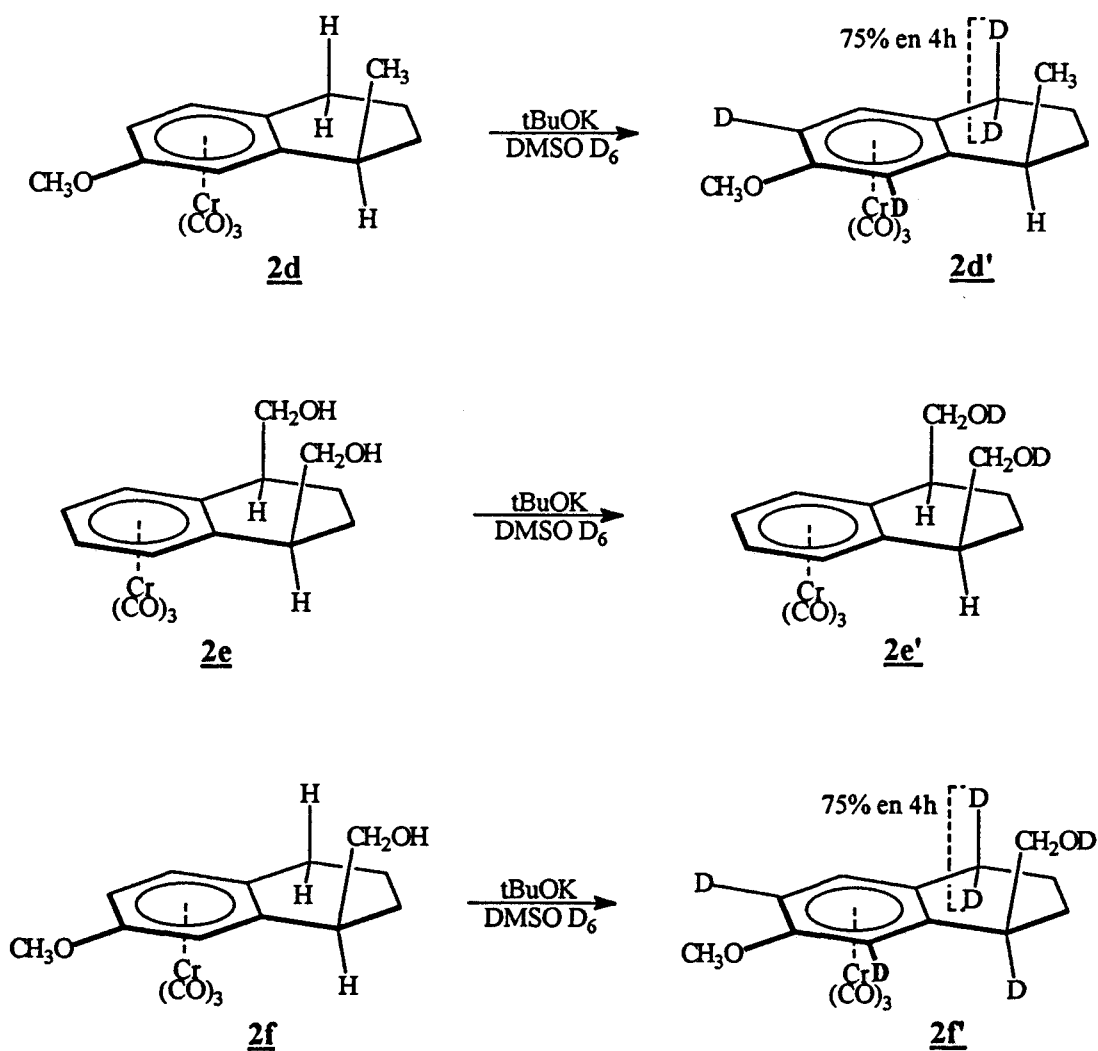


schéma 8

Le tableau 2 résume les résultats de l'étude RMN ^1H .

	H_1 syn - H_4 syn et anti	CH_3 ou CH_2OH
<u>2d</u>	massif à 2,45 - 2,49 ppm	doublet à 1,29 ppm
<u>2d'</u>	se simplifie et diminue de 50% après 15 min et de 75% après 4 h ; reste le sextuplet du H_1 syn à 2,89 ppm	inchangé
<u>2e</u> et <u>2e'</u>	H_1 et H_4 : quadruplet à 2,63ppm	2 doublets dédoublés à 3,60 et 3,51 ppm
<u>2f</u>	massif à 2,40 - 2,55 ppm	massif à 3,74 - 3,88 ppm
<u>2f'</u>	diminue de 75% (H_4) et de 91% (H_1)	simplifié à 3,81 ppm

tableau 2

Les composés **2d** et **2e** réagissent de la même manière que **2b**. Le groupement hydroxyméthyle et le groupement méthoxy, susceptible d'activer les positions benzyliques en position relative méta (*cf* introduction du deuxième chapitre) ne sont pas suffisamment efficaces pour activer le proton benzylique tertiaire *syn*. Par contre, lorsque les deux groupements sont présents sur la même molécule **2f**, l'échange de l'hydrogène *syn* est observé. Les composés **2d** et **2f** voient ses protons aromatiques situés en ortho du groupement méthoxy s'échanger.

**ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZyliQUES SUR LES XANTHENE-
ET LES DIHYDROANTHRACENETRICARBONYLCHROME**

Ces molécules ont suscité notre intérêt, car le degré de flexibilité du cycle porteur des hydrogènes benzyliques se situe entre celui de l'indane 1a et celui de la tétraline 2a. Le xanthénetricarbonylchrome 3a et le dihydroanthracénetricarbonylchrome 4a ont été soumis aux mêmes conditions que les molécules précédentes (schéma 9).

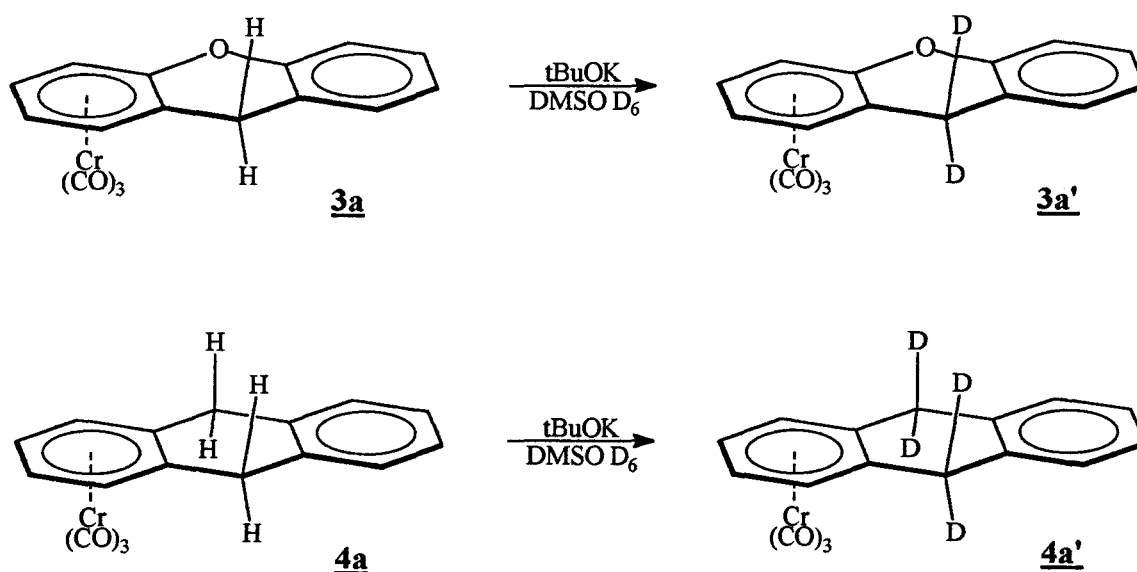


schéma 9

Malgré la plus faible flexibilité de leur cycle latéral, le comportement de 3a et 4a face à la réaction d'échanges isotopiques s'apparente à celui de la tétralinetricarbonylchrome 2a : 3a échange la majorité de ses protons anti (85%) et syn (85%), 4a échange la totalité de ses protons anti (99%) et syn (98%).

Le tableau 3 rassemble les données RMN ^1H des composés 3a et 4a avant et après échange :

	H benzylique(s) anti	H benzylique(s) syn
3a	doublet à 3,75 ppm	doublet à 4,04 ppm
3a'	disparaît à 85%	disparaît à 85%
4a	doublet à 3,65 ppm	doublet à 3,93 ppm
4a'	disparaît à 99%	disparaît à 98%

tableau 3

Le *trans*-9-méthylxanthétricarboxylchrome **3b** est le seul complexe méthylé dont le carbone benzylique tertiaire se comporte comme les carbones secondaires de la tétraline **2a** (schéma 10). Le méthyle, dans ce cas, ne constitue pas un facteur limitatif vis-à-vis de la réaction d'échange. L'étude RMN révèle que l'échange a lieu accompagné d'une épimérisation :

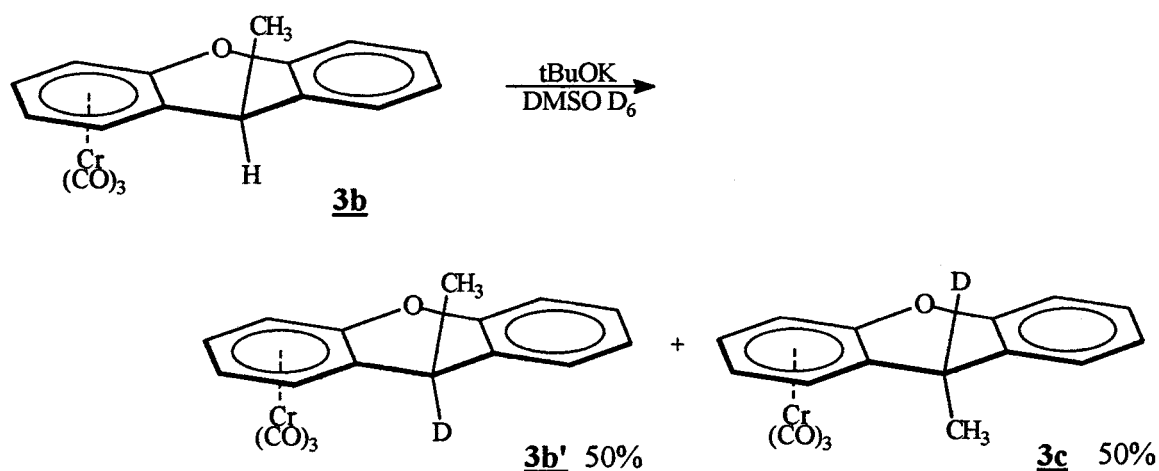


schéma 10

	CH ₃	H benzylique
3b	doublet à 1,48 ppm	quadruplet à 3,80 ppm
3b'	singulet à 1,48 ppm	disparaît
3c	singulet à 1,72 ppm	disparaît

tableau 4

La déprotonation s'est produite en syn ; l'attaque électrophile du deutérium a eu lieu en anti et en syn par rapport au chrome. L'attaque syn du deutérium est ainsi mise en évidence.

Nous avons ensuite effectué une réaction de condensation sur **3b** et **4b** , afin de vérifier si une attaque syn d'un électrophile plus volumineux était possible (schéma 11).

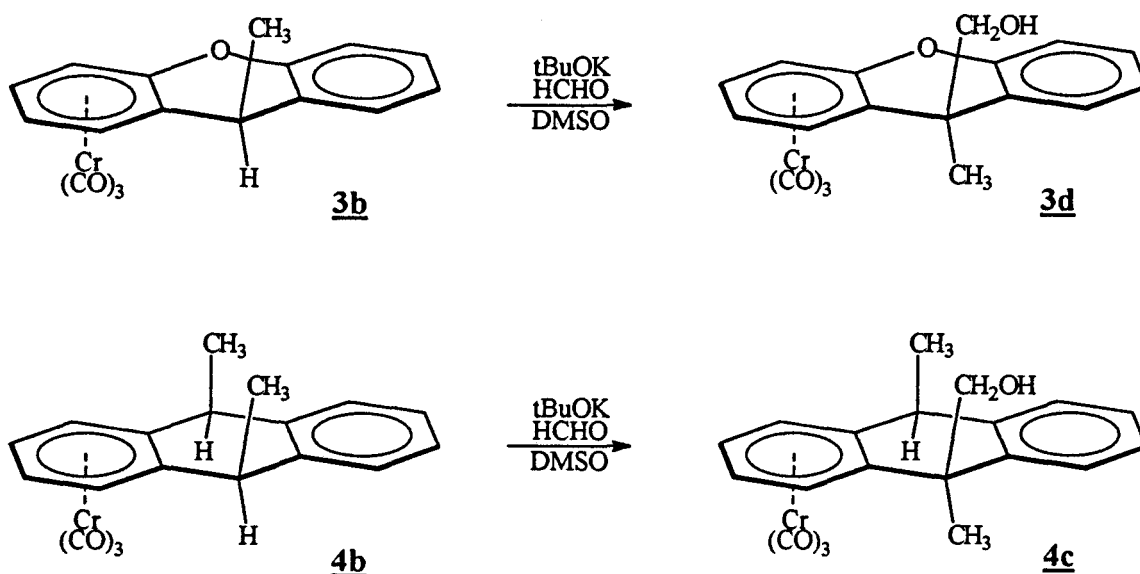


schéma 11

	CH ₃ anti	H benzylique syn		
3b	doublet à 1,48 ppm	quadruplet à 3,80 ppm		
	CH ₃ syn	CH ₂ O anti		
3d	singulet à 1,75 ppm	singulet à 3,58 ppm		
	2 CH ₃ anti	2 H benzyliques syn		
4b	doublet à 1,56 ppm	quadruplet à 3,75 ppm		
	9-CH ₃ syn	10-CH ₃ anti	9-CH ₂ O anti	10-H syn
4c	singulet à 1,77 ppm	doublet à 1,57 ppm	singulet à 3,62 ppm	quadruplet à 3,85 ppm

tableau 5

Les produits obtenus proviennent d'une inversion de configuration qui est, cette fois, totale ; la déprotonation s'est effectuée en syn, mais l'attaque du méthanal a lieu

Les produits obtenus proviennent d'une inversion de configuration qui est, cette fois, totale ; la déprotonation s'est effectuée en syn, mais l'attaque du méthanal a lieu exclusivement sur la face exo. Dans le cas de **4b**, l'encombrement stérique de la molécule a empêché la double réaction de condensation. L'utilisation d'un excès de méthanal aboutit au même résultat (tableau 5). Le formaldéhyde est déjà un électrophile trop encombré pour que l'attaque se fasse sur la face contenant le groupement tricarbonylchrome.

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons montré que l'échange du proton benzylique *syn* était possible en série cyclique.

La tétraline- et la *cis*-1-méthyltétralinetricarbonylchrome échangent la totalité de leurs hydrogènes benzyliques, alors que dans les mêmes conditions, le proton tertiaire *syn* de la *trans*-1-méthyltétralinetricarbonylchrome est inerte. La présence d'un groupement méthoxy en méta sur le noyau et celle d'une fonction hydroxyle sur le méthyle lèvent cette inertie.

Les protons *anti* et *syn* des xanthène- et dihydroanthracènetricarbonylchrome sont échangés. Le *trans*-9-méthylxanthènetricarbonylchrome échange l'hydrogène tertiaire et s'accompagne d'une épimérisation : le deutérium est introduit des deux côtés de la molécule. Lorsque l'électrophile est le méthanal, la fonctionnalisation a lieu accompagnée d'une inversion de configuration : le méthanal approche la molécule uniquement à l'opposé de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Actuellement, nous abordons la réactivité des hydrogènes benzyliques *syn* d'un point de vue théorique : une étude est en cours sur le système CAChe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, 1979, **35**, 2249-2254.
- 2- W. S. Trahanovsky et R. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8, 2897-2898.
- 3- J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 475-476.
- 4- J. Brocard et J. Lebib, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **320**, 295-306.
- 5- J. Brocard, L. Péliniski, S. Goetgheluck et L. Maciejewski, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **456**, C24-C26.
- 6- La complexation de la 1-méthyltétraline génère les deux composés **2b** et **2c**, difficilement séparables. L'échange a dû être mené sur le mélange des deux complexes.
- 7- On sait que les protons situés à proximité du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont plus déblindés que ceux positionnés en anti par rapport au tricarbonylchrome :
 - a) D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, C. H. McMullen et N. Thompson, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 1197-1203.
 - b) M. J. McGlinchey, R. C. Burns, R. Hofer, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 1986, **5**, 104-109.

CHAPITRE II :

**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE
BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO PAR RAPPORT A UN
SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR OU ATTRACTEUR**

INTRODUCTION

La réactivité des protons benzyliques a été au départ mise à profit pour alkyler certains complexes : les carbanions formés par l'action d'une base étaient opposés à un halogénure d'alkyle, par exemple l'iodométhane ou le bromométhylbenzène (schéma 1) [1].

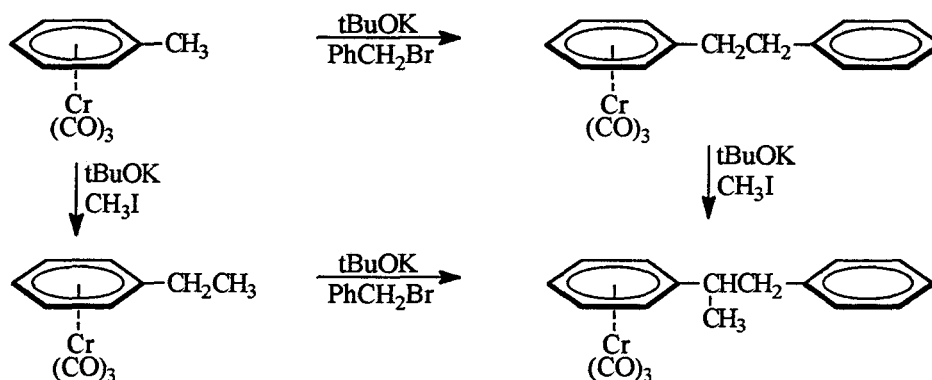


schéma 1

Au laboratoire, l'action des carbanions d'arènetricarbonylchrome sur les dérivés carbonylés a été étudiée dans le but d'élargir l'éventail d'électrophiles. Seuls les aldéhydes non énolisables ont donné des résultats satisfaisants.



schéma 2

Une série d'alkylbenzènetricarbonylchrome a été soumise au tertiobutylate de potassium dans le diméthylsulfoxyde, puis opposée au formaldéhyde ou au benzaldéhyde pour engendrer les alcools correspondants (schéma 2) [2].

Lorsque l'arène possède plusieurs hydrogènes benzyliques, la réaction peut s'accompagner de plusieurs condensations ou/et d'une déshydratation (schéma 3).

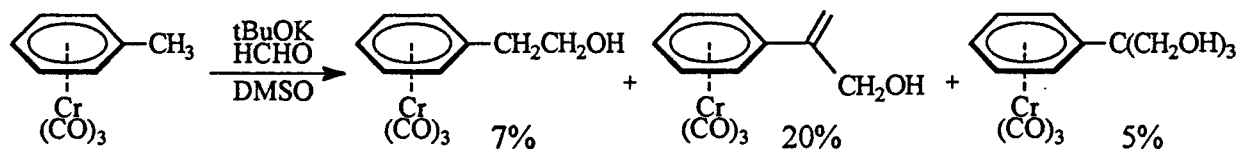


schéma 3

L'introduction d'un substituant sur le noyau aromatique entraîne une modification de la réactivité des positions benzyliques : un effet d'orientation des fonctionnalisations benzyliques apparaît. Plusieurs études ont été menées sur l'influence de groupements électrodonneurs ou électroattracteurs situés en positions relatives ortho, méta, para et méta/para par rapport au(x) site(s) de fonctionnalisation.

Par exemple, la présence d'un groupement électrodonneur provoque un encombrement stérique et gêne l'attaque des protons benzyliques ortho : lorsque l'*o*-éthylméthoxybenzènetricarbonylchrome est soumis au tertiobutylate de potassium puis au formaldéhyde dans le diméthylsulfoxyde, seul le produit de monocondensation est obtenu. Aucun produit de dicocondensation ni de déshydratation n'a été observé (schéma 4) [3 a,c].

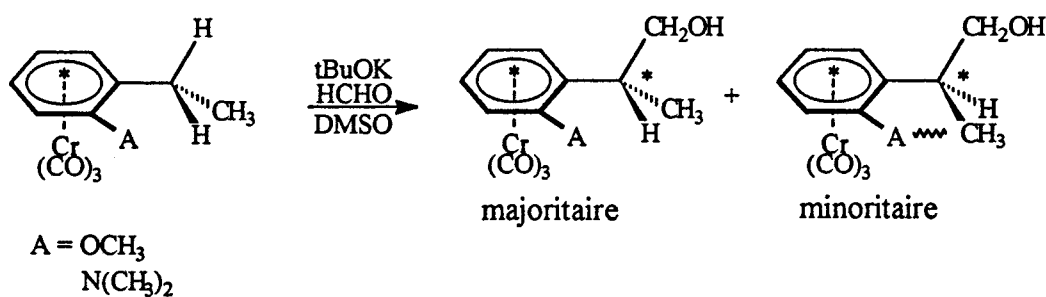


schéma 4

L'encombrement stérique du méthoxy situé en ortho du site réactif induit une diastéréospécificité au niveau du carbone benzylique : il existe un centre chiral, l'ensemble noyau aromatique / greffon Cr(CO)₃, qui apporte une chiralité métallocénique, et un site

prochiral constitué par les deux hydrogènes benzyliques diastéréotopiques du complexe de départ ; l'attaque de la base sur l'un des deux hydrogènes est défavorisée par suite d'une forte interaction entre le méthoxy et le méthyle en α de la position benzylique (schéma 4). La condensation du méthanal est ainsi rendue peu probable. Un diastéréoisomère est majoritairement obtenu -excès diastéréoisomérique de 80 à 100%- [3 a,c].

De même, l' α méthylation du (+)-*o*-méthoxybenzylméthyléthertricarbonylchrome s'effectue de manière stéréosélective et génère, après décomplexation, le *R*- α -méthyl-*o*-méthoxybenzylméthyléther de manière majoritaire (schéma 5) [3 b].

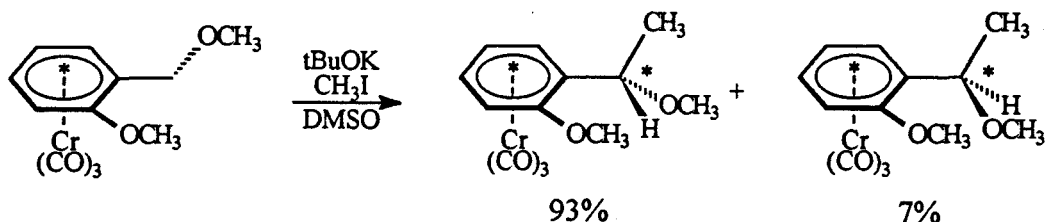


schéma 5

J. Blagg et S.G. Davies ont également montré, que l'hydrogène pro-*R* de la *N,N*-diméthylamphétamétricarbonylchrome pouvait être substitué de manière stéréospécifique avec rétention de configuration ; cette stéréospécificité était également induite lors de l'état de transition [4].

Dans le cas des toluènetricarbonylchrome ortho substitués, la condensation effectuée avec *t*BuOK et PhCHO induit une diastéréosélectivité située en β du cycle aromatique, sur le carbone provenant du benzaldéhyde (schéma 6) [3 a,c].

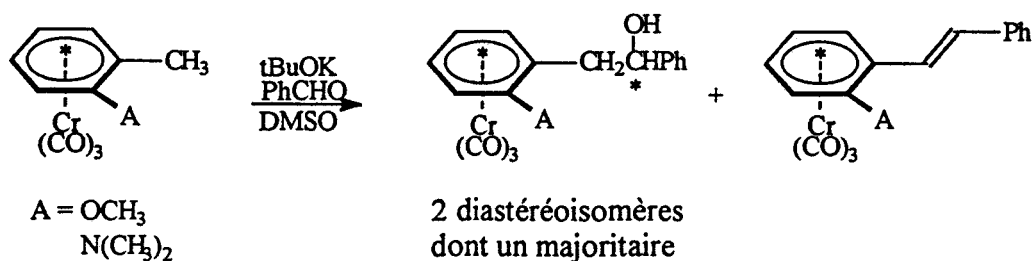


schéma 6

L'étude de l'influence de substituants électroattracteurs situés en ortho du site benzylique n'a pas encore été réalisée. Ce thème sera développé à la fin de ce chapitre.

Dans le cas des toluénetricarbonylchrome méta-substitués par un groupement donneur méthoxy, la réactivité des carbanions benzyliques est amplifiée (schéma 7). Des résultats identiques sont obtenus lorsque le méthoxy est remplacé par un atome de chlore ou un groupement N,N-diméthylamino : la position benzylique réagit avec un rendement supérieur ou égal à 50% ; le chlore induit la réactivité la plus importante [5].

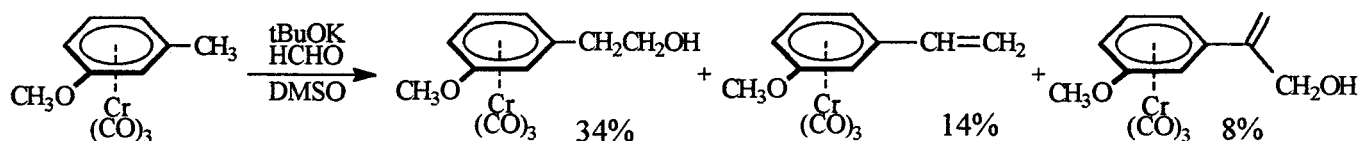


schéma 7

La présence d'un substituant électroattracteur provoque un effet différent : le groupement tertibutoxycarbonyl affaiblit la réactivité de la position benzylique relative méta par rapport au substituant (schéma 8) [6].



schéma 8

Lorsque le site benzylique est situé en para d'un groupement à effet électronique donneur, le dérivé complexé ne réagit que faiblement, ou pas du tout : le p-(N,N-diméthylamino)toluénetricarbonylchrome est inerte et le p-méthoxytoluénetricarbonylchrome subit une mono condensation avec un rendement faible (schéma 9) [5].



schéma 9

Inversement, le p-toluatetracarboxylchrome de tertio-butyle fournit des alcools issus d'une di ou d'une tricondensation (schéma 10) [6].

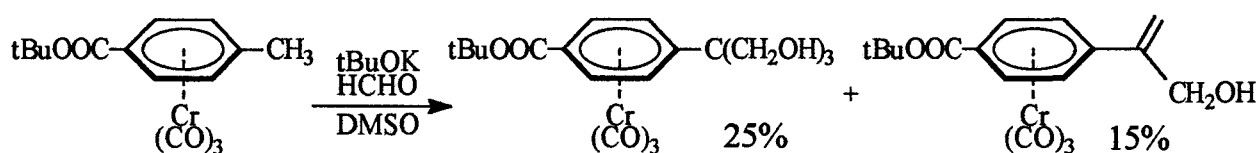


schéma 10

Lorsque deux positions benzyliques sont présentes sur une même molécule, l'attaque électrophile est régiosélective. Le 3,4-diméthylanisoletricarboxylchrome a été placé dans une solution contenant du tertio-butylate de potassium et du méthanal : seul le méthyle en position 3 réagit, la réaction est régiospécifique (schéma 11). Les substituants $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et Cl ont une influence tout aussi efficace que celle de OCH_3 [5].

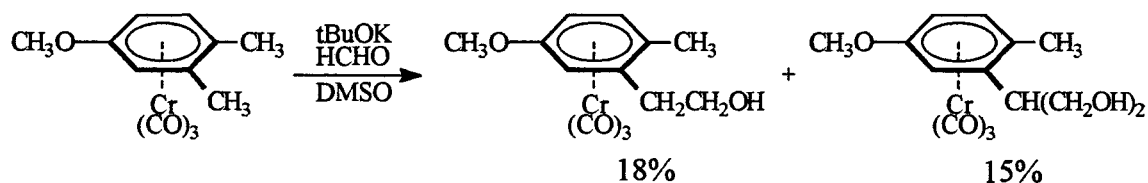


schéma 11

Lorsque le groupement est électroattracteur, la régiospécificité de l'attaque électrophile est inversée : la fonctionnalisation a lieu uniquement en para par rapport au groupement tertio-butoxycarbonyl (schéma 12) [6].



schéma 12

En série cyclique, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ confère à la molécule une « troisième dimension », ce qui engendre une chiralité au niveau du noyau aromatique ; le formaldéhyde n'attaque le

carbanion benzylique de l'indanetricarbonylchrome que sur la face opposée à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$. La réaction est stéréospécifique (schéma 13) [2].



schéma 13

Lors de l'attaque de tBuOK et du formaldéhyde sur la 5-méthoxyindanetricarbonylchrome, la réaction est stéréo et régiospécifique : seule une attaque exo-méta a lieu. (schéma 14) [5].

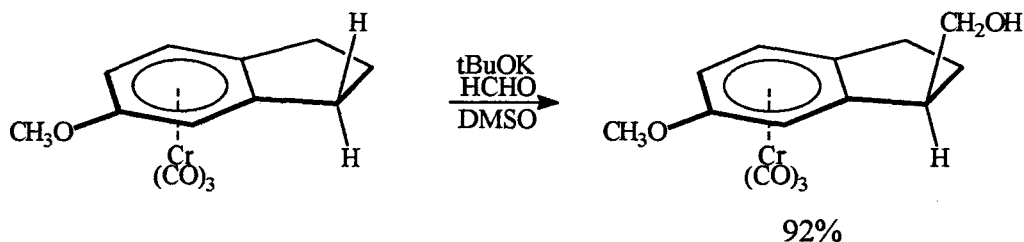


schéma 14

Ces résultats ont été appliqués à la synthèse d'estrogènes, molécules importantes sur le plan endocrinologique : une molécule dérivée de l'estrogène, complexée soit d'un côté du noyau aromatique, soit de l'autre par $\text{Cr}(\text{CO})_3$, peut engendrer deux molécules diastéréoisomères optiquement pures hydroxyméthylées en position exo-6 (schéma 15). L'attaque électrophile s'est accompagnée d'une double spécificité -régio et stéréo- et ces isomères ont été obtenus avec un rendement confortable (56 et 62%) [5 a].

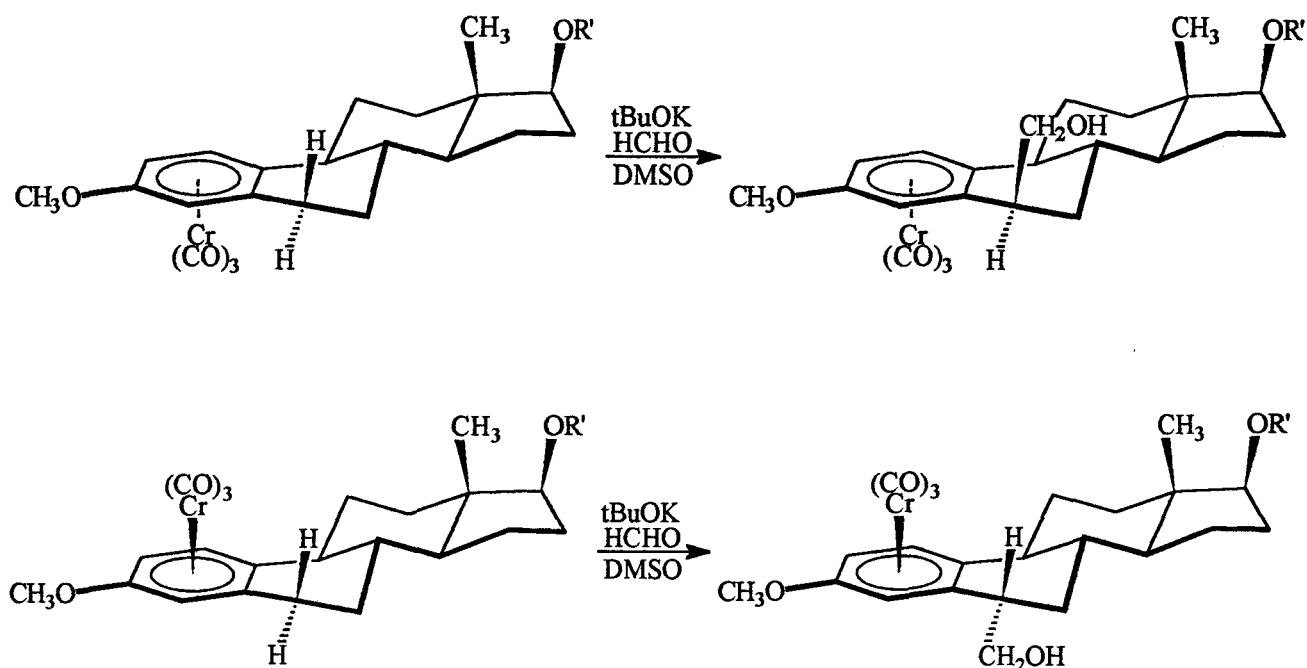


schéma 15

En résumé, la régiosélectivité d'attaque électrophile en position benzyle dépend du caractère électrodonneur ou électroattracteur du substituant du noyau aromatique :

Les groupements électrodonneurs activent les positions méta et lorsque deux positions méta et para sont en concurrence, l'attaque a lieu uniquement en méta par rapport au substituant.

Les groupements électroattracteurs activent la position para et lorsque deux positions méta et para sont en concurrence, l'électrophile se fixe uniquement en position para.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour essayer d'expliquer ce phénomène. L'une d'elle est fondée sur la conformation préférentielle du groupement tricarbonylchrome par rapport au noyau aromatique.

L'orientation de l'entité Cr(CO)₃ varie selon le degré de symétrie et la nature des substituants ; par exemple, le trépied adopte une conformation décalée si la molécule est hautement symétrique (schéma 16-a) ou éclipsée si elle est de plus faible symétrie (schéma 16-b) [7].

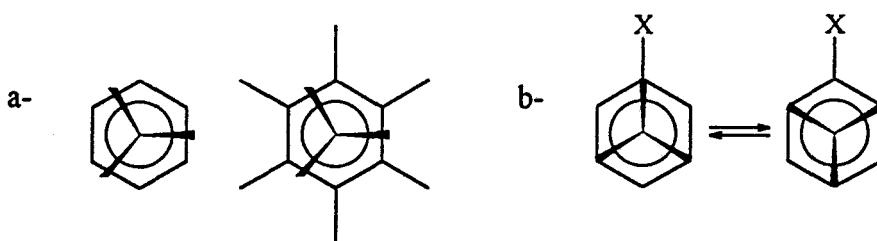


schéma 16

Dans le cas des molécules monosubstituées, la préférence conformationnelle éclipsée ou gauche dépend du caractère donneur ou accepteur du substituant (schéma 17) [7 c-f, 8].

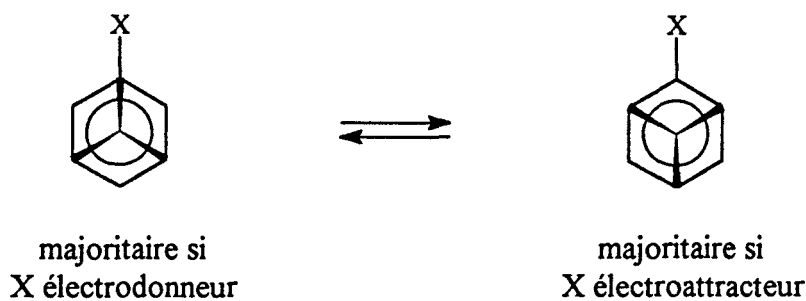


schéma 17

A. Solladié-Cavallo et J. Suffert ont mis au point une méthode de calcul, qui s'appuie sur la RMN du proton et qui permet de connaître, en accord avec les structures rayons X, la préférence conformationnelle de chaque complexe [9] ; il existe une corrélation entre la préférence conformationnelle du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ des complexes et le site d'attaque nucléophile et électrophile sur le cycle : les additions nucléophiles ont lieu préférentiellement sur les carbones éclipsés par les liaisons métal-carbonyle, alors que les additions électrophiles ont lieu surtout sur les carbones non éclipsés par ces liaisons [10].

En complétant la méthode de Solladié-Cavallo et Suffert, J. Brocard et coll. [11] ont pu déterminer à l'aide d'une étude RMN ^1H les populations conformationnelles de composés monosubstitués d'une part et d'autre part de composés méta et para disubstitués possédant un groupement alkyle.

Dans le cas des dérivés disubstitués par un groupement alkyle et un substituant à effet électronique important, les résultats obtenus confirment ceux établis précédemment : le conformère majoritaire est celui pour lequel le groupement donneur est éclipsé ou le groupement accepteur gauche.

Cependant, la régiospécificité des attaques électrophiles benzyliques des arènetricarbonylchrome ne peut être expliquée par une plus grande réactivité de la position éclipsée par une liaison métal-carbonyle dans le conformère privilégié.

Il a été montré que seuls les effets électroniques des substituants déterminent cette régiospécificité [12].

E. Rose et coll. [13] se sont intéressés au cas du vétratroletricarbonylchrome, dont seules les positions situées en ortho par rapport aux groupements méthoxy réagissent lors de l'attaque d'anions tels que CNCH_2^- (schéma 18).

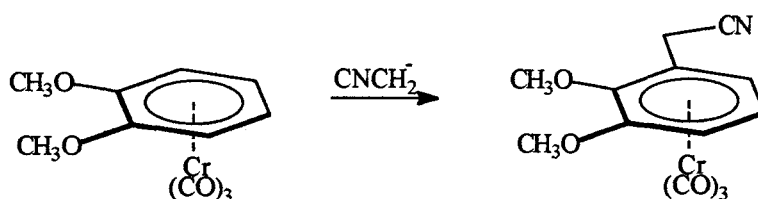


schéma 18

Ce composé adopte une conformation presque décalée (schéma 19) : aucun carbone du cycle aromatique n'est éclipsé par une liaison métal-carbonyle du $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Seule une étude RMN ^1H a permis de prévoir la régiosélectivité : la comparaison des spectres du vétratrole et de son homologue complexé indique que les protons situés en ortho des groupements méthoxy subissent le plus faible blindage de complexation.

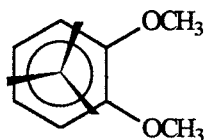


schéma 19

Une étude RMN d'autres arènetricarbonylchrome confirme que seules les positions, dont le blindage de complexation des protons correspondant est le plus faible, subissent majoritairement l'addition nucléophile [13].

Cette corrélation ne peut pas toujours être appliquée à la réactivité des positions benzyliques vis-à-vis des blindages de complexation :

La comparaison des spectres RMN ^1H de toluènes méta ou para substitués (OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Cl et $\text{CO}_2\text{t-Bu}$) avant et après complexation montre que l'isomère (méta ou para), dont le méthyle benzylique présente le blindage de complexation le plus faible, est le plus réactif. Cependant, le méta t-butyltoluènetricarbonylchrome, qui possède un blindage de complexation plus élevé, est un peu plus réactif que l'isomère para [12].

La prévision de la régiosélectivité ne peut donc s'appuyer systématiquement sur l'hypothèse du blindage de complexation.

Par contre, l'étude des déplacements chimiques a révélé que seuls les méthyles benzyliques, dont le déplacement chimique est supérieur à 2,07 ppm, se condensent sur les aldéhydes, et lorsque deux méthyles sont en compétition, le plus déblindé des deux réagit. Aucune relation quantitative entre le rendement et le déplacement chimique n'a été établie.

La réactivité relative des hydrogènes benzyliques situés en méta ou para de groupements donneurs ou attracteurs est bien établie. Celle des protons situés sur un carbone en ortho d'un substituant donneur est également connue et a été exploitée lors de synthèses énantiosélectives. Il reste donc à étudier la réactivité de la position benzylique en ortho d'un groupement électroattracteur et à comparer la réactivité influencée par un substituant donneur ou attracteur des positions ortho et méta, toutes deux réactives séparément.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons l'influence de substituants électrodonneurs (OCH_3 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) sur la réactivité des positions benzyliques situées en ortho et en méta, afin de mettre en évidence la régiosélectivité de la réaction de condensation.

Ces résultats seront ensuite mis à profit pour essayer de fonctionnaliser successivement et inversement les positions 1 puis 4 de la 5-(N,N-diméthylamino)tétraline-tricarbonylchrome avec deux électrophiles différents.

Enfin, la réaction d'attaque électrophile sera effectuée sur les 2-méthylbenzoatetricarbonylchrome de tertio-butyle et 2,3-diméthylbenzoatetricarbonylchrome de tertio-butyle. Celle-ci nous permettra de connaître les effets d'orientation d'un groupement électroattracteur sur la position benzylique située en ortho et de connaître la régiosélectivité d'attaque induite, vis-à-vis des sites ortho/méta par rapport à ce substituant.

La réaction de fonctionnalisation benzylique s'effectue de la manière suivante :

Lors de l'action de tertio-butylate de potassium (entre 1 et 2 équivalents) dans le diméthylsulfoxyde, il se forme le carbanion **a** (schéma 20) [14] :

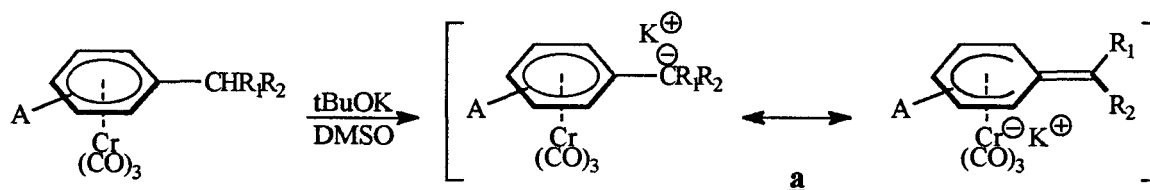


schéma 19

Ce carbanion est ensuite opposé aux dérivés carbonylés (HCHO , PhCHO) ou à d'autres électrophiles (CH_3I , CH_3SSCH_3 , t-BuONO).

Le site d'attaque des électrophiles a été déterminé par RMN ^1H [15].

**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN
POSITIONS BENZyliQUES META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN
SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR**

**I- CONDENSATION SUR LES 2,3-DIMETHYLBENZENETRICARBONYLCHROME
SUBSTITUES EN POSITION 1**

I-A 2,3-DIMETHYLANISOLETRICARBONYLCHROME 1a

I-A-1 Condensation sur le formaldéhyde

Le complexe 1a est mis en présence d'un équivalent d'aldéhyde et de base. La réaction fournit un mélange d'alcools 1b, 1c, 1d et 1e (schéma 21) [16] :

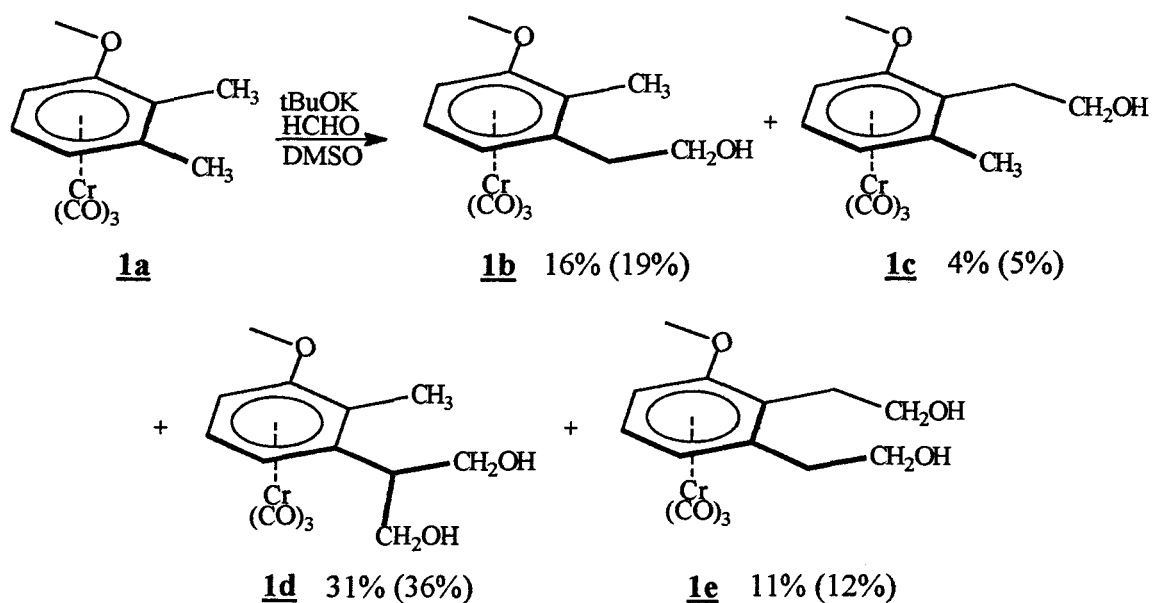


schéma 21

Les pourcentages entre parenthèses représentent les rendements par rapport à la quantité de complexe 1a transformé, déterminée après récupération du complexe de départ.

Le groupement méthoxy induit une régiosélectivité en position méta : 86% des condensations ont lieu à cette position -en considérant que l'alcool 1d a subi deux

condensations en méta et l'alcool **1e** a subi une condensation en méta et une en ortho-. Le site benzylique ortho est un peu réactif. D'autre part, on observe une double condensation méta/méta, mais également une en méta/ortho.

I-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde

Nous avons soumis 1 équivalent du composé **1a** à 1 équivalent de base et de benzaldéhyde (schéma 22) :

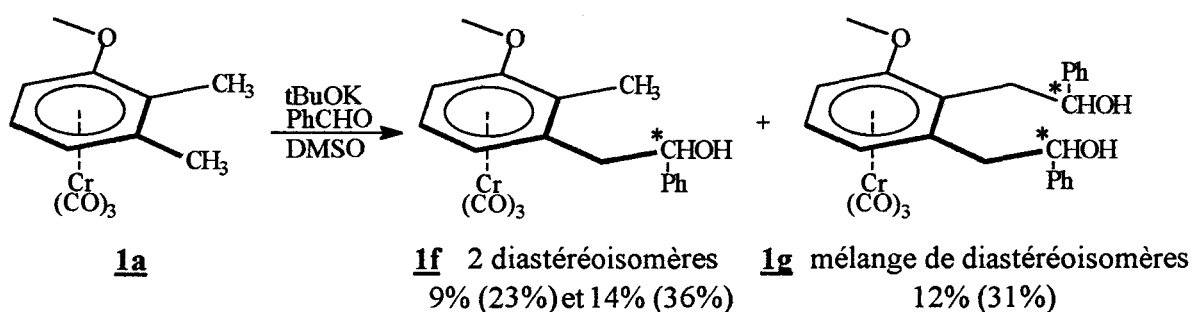


schéma 22

La régiosélectivité est confirmée : l'attaque en méta s'effectue avec un rendement de 74% et celle en ortho de 26%. La double attaque a lieu uniquement en positions méta/ortho ; la présence du groupement phényle provoque un encombrement stérique et empêche la formation du dialcool méta/méta.

Lors de la formation des alcools, un carbone asymétrique apparaît au niveau de la nouvelle fonction (schéma 22). On obtient alors des diastéréoisomères. On n'observe qu'une faible induction asymétrique : l'excès diastéréoisomérique obtenu n'excède pas les 22%. Le composé **1g** est un mélange de diastéréoisomères, difficiles à séparer.

Enfin, aucune déshydratation n'est observée, malgré la stabilité du composé résultant, dérivé du stilbène et possédant une forte conjugaison.

I-B 2,3-DIMETHYL-1-(N,N-DIMETHYLAMINO)BENZENETRICARBONYLCHROME **2a**

I-B-1 Condensation sur le formaldéhyde

Un équivalent de base et un de formaldéhyde sont additionnés à une solution de diméthylsulfoxyde contenant 1 équivalent de composé **2a** (schéma 23).

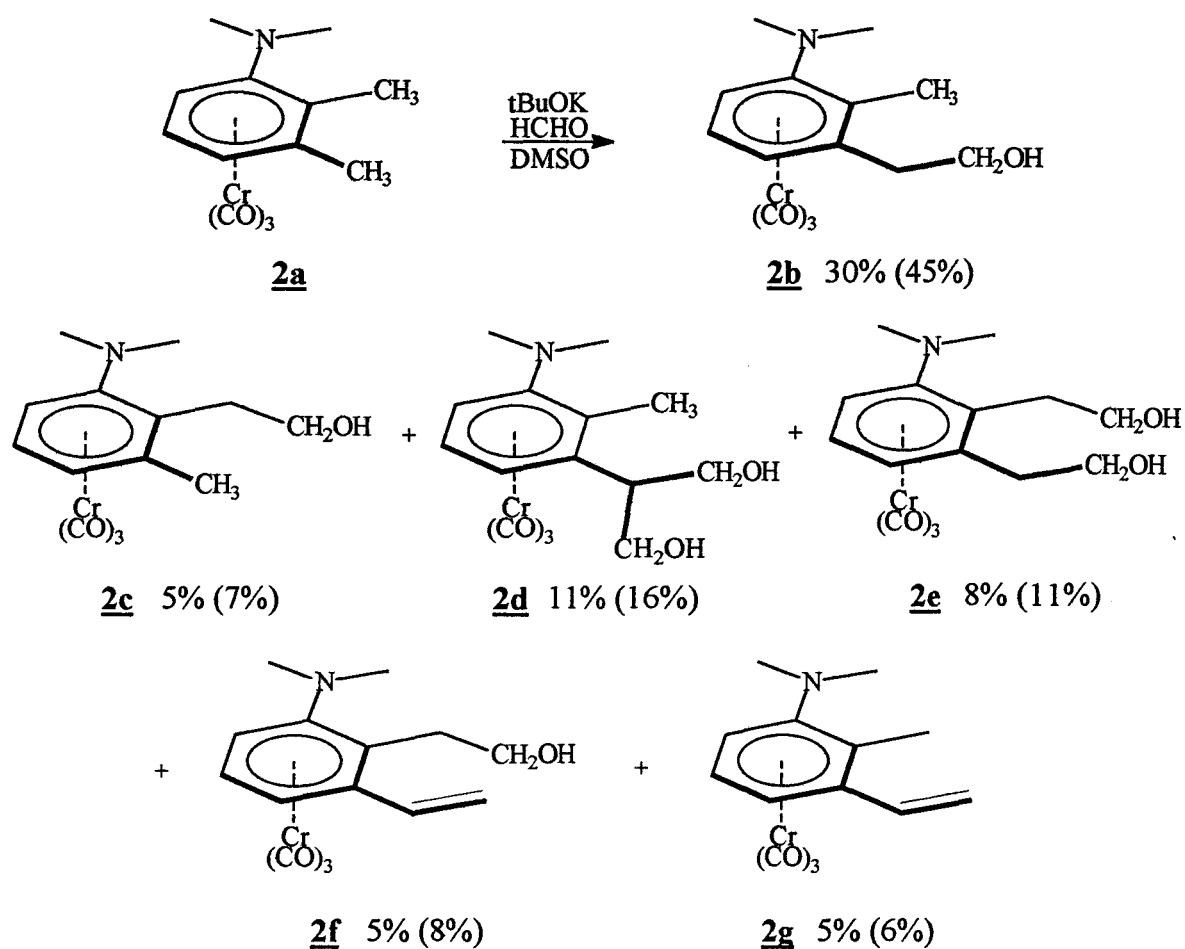


schéma 23

On observe des résultats similaires à ceux obtenus avec le composé **1a** : la position méta est la plus réactive : elle réagit avec un rendement de 80% et la position ortho de 20%. Le complexe **2a** est le seul à engendrer des produits issus d'une déshydratation (**2f** et **2g**). Les doubles condensations méta/méta et méta/ortho sont également observées.

I-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde

Le rapport stoechiométrique de la réaction est de 1 équivalent de complexe pour 1 équivalent de base et 1 de benzaldéhyde. La réaction est reportée schéma 24.

Dans ces conditions, le rapport des attaques méta/ortho est de 88%/12%. L'excès diastéréoisomérique est plus faible qu'avec le complexe **1a** : 10%.

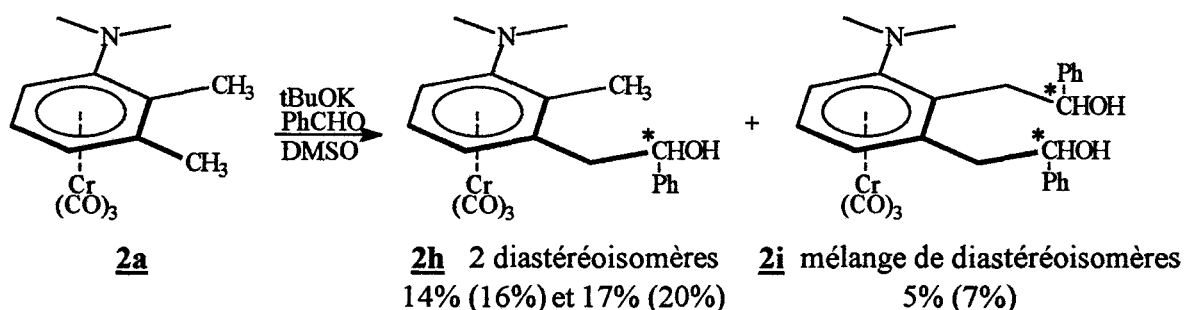


schéma 24

II-CONDENSATION SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME SUBSTITUEES
EN POSITION 5

II-A 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME 3a

II-A-1 Condensation sur le formaldéhyde

Lorsque l'on soumet 1 équivalent de 3a à 1 équivalent de base et 1 de méthanal, on obtient uniquement l'alcool 3b (schéma 25).



schéma 25

La réaction est régiospécifique : l'attaque a lieu exclusivement en position méta. Aucune double condensation n'est observée.

Par ailleurs, la réaction est stéréospécifique : la condensation s'effectue uniquement sur la face de la molécule opposée au greffon tricarbonylchrome.

En opposant 3 équivalents de méthanal et 1,5 de tertiobutylate de potassium à 1 équivalent de 3a, on obtient les alcools 3b et 3c (schéma 26).

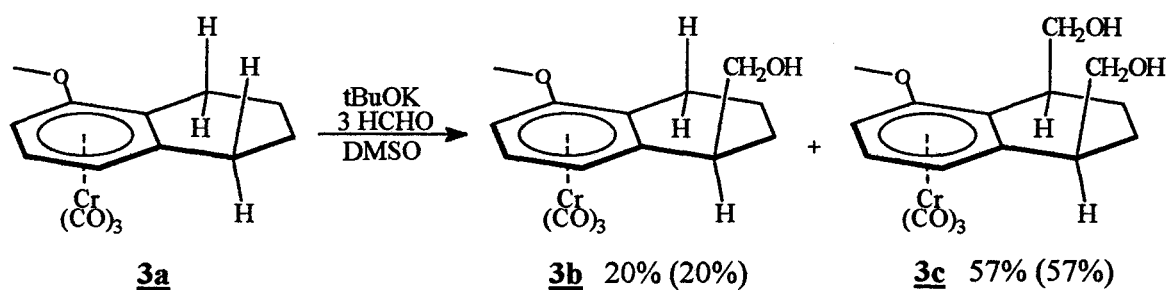


schéma 26

Une double attaque a lieu. Mais à la différence des composés 1 et 2, la première attaque s'effectue uniquement en position méta et la deuxième exclusivement en position ortho. Les deux hydroxyméthylations ont lieu sur la face de la molécule opposée à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

II-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde

On oppose 1,5 équivalent de benzaldéhyde et 1 de base au complexe 3a (schéma 27).

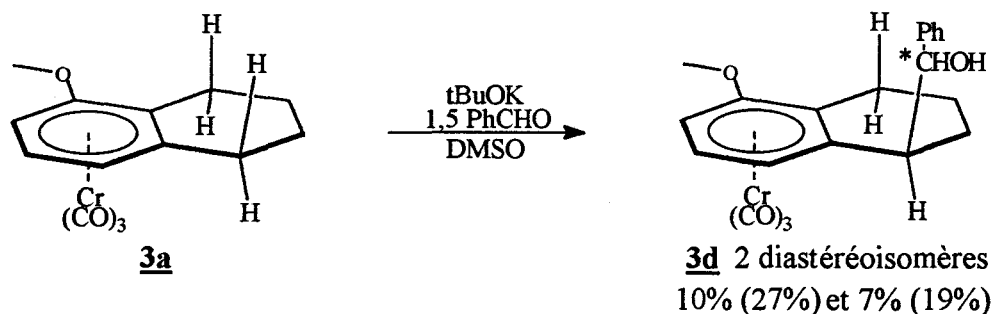


schéma 27

La réaction est stéréo et régiospécifique.

L'excès diastéréoisomérique de la réaction est de 18%. L'induction asymétrique est faible.

Lorsque l'on utilise 5 équivalents d'aldéhyde pour 1 de base et 1 de complexe, deux alcools sont obtenus (schéma 28).

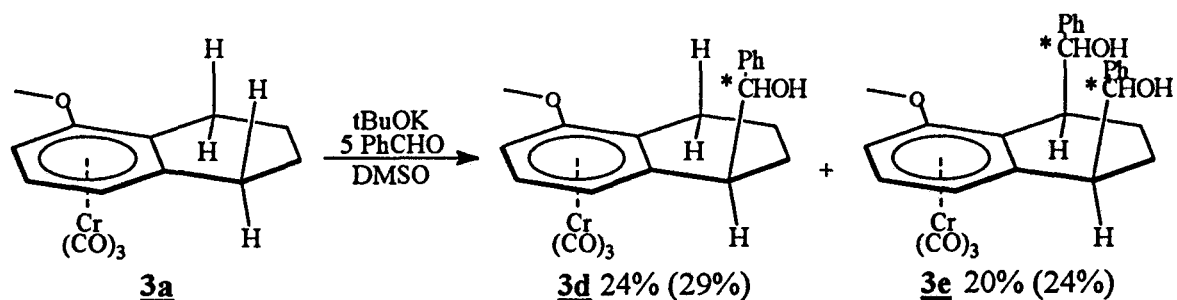


schéma 28

Les résultats sont analogues à ceux obtenus avec 3 équivalents de formaldéhyde : la réaction s'accompagne régiosélectivité méta et d'une stéréospécificité (l'attaque a lieu exclusivement en anti par rapport au groupement tricarbonylchrome).

L'alcool 3e est un mélange de diastéréoisomères difficiles à séparer.

II-B 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYLCHROME 4a

II-B-1 Condensation sur le formaldéhyde



schéma 29

Avec un équivalent de méthanal, seul l'alcool 4b est obtenu (schéma 29), alors qu'avec 3 équivalents, une double attaque méta, puis ortho a lieu. La réaction est régio et stéréospécifique (schéma 30).

Par contre, à la différence de la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome 3a, la 5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4a est plus réactive : les rendements en alcools sont supérieurs.

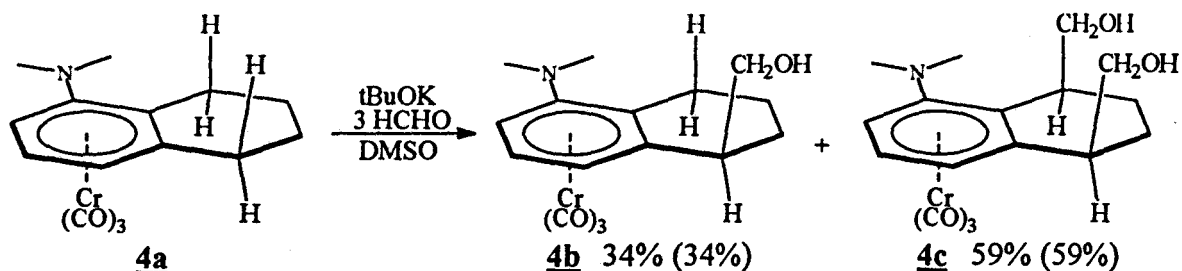


schéma 30

II-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde

Le composé **4a**, soumis à 1,5 équivalent d'aldéhyde et un équivalent de base, engendre un seul alcool ; le même résultat est obtenu avec 5 équivalents de benzaldéhyde (schéma 31).

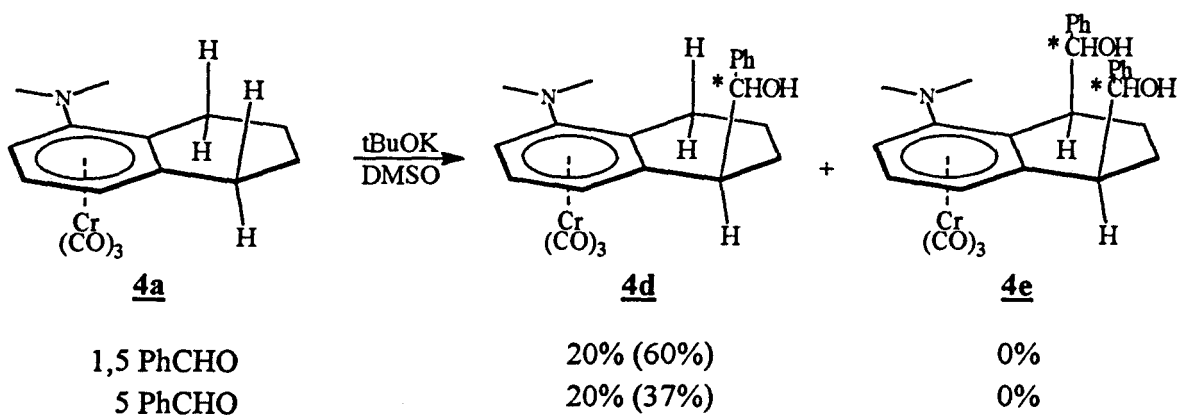


schéma 31

Le groupement N,N-diméthylamino semble être meilleur orienteur que le méthoxy.

Dans le but de diversifier l'éventail d'électrophiles, nous avons remplacé le méthanal et le benzaldéhyde par l'iodométhane, le diméthylsulfure ou le tertbutylnitrite, lors de réactions effectuées sur **4a** dans le DMSO et en présence de tBuOK.

II-B-3 réaction sur l'iodométhane

L'iodométhane n'étant pas très réactif dans les conditions de réaction, nous avons dû en utiliser en gros excès, afin d'obtenir une quantité suffisante de produit méthylé. La

réaction a donc été effectuée avec 2 équivalents de tertibutylate de potassium et 20 de CH_3I (schéma 32).



schéma 32

Le seul produit obtenu est alkylé en position méta et en anti par rapport au groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ce résultat confirme les précédents.

II-B-4 réaction sur le diméthylsulfide

L'électrophile et la base ont été utilisés en quantité stoechiométrique (schéma 33).



schéma 33

Le diméthylsulfide et l'iodométhane sont des électrophiles qui conviennent également pour ce type de réactions. Leur réactivité est intermédiaire entre celle du formaldéhyde et celle du benzaldéhyde.

II-B-5 réaction sur le tertibutylnitrite

4a est mis en présence de 2 équivalents de base et 5 de tBuONO . Comme précédemment, l'attaque s'effectue exclusivement en position 1 (schéma 34). Ce réactif avait

déjà été utilisé de manière régiospécifique sur la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome et l'oxime obtenue se trouvait exclusivement en position méta (60%) [17].



schéma 34

II-C STEREOCHIMIE ANTI DES ATTAQUES ELECTROPHILES SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME

Afin de confirmer la stéréospécificité d'attaque électrophile *anti*, le composé **4b** a été placé en solution dans l'éther, puis exposé à la lumière pendant 2 jours.

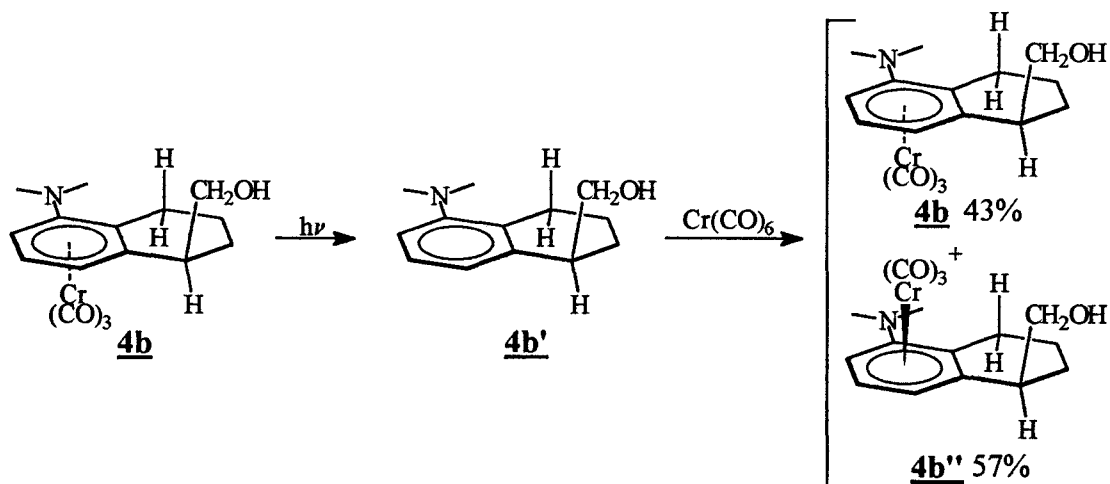


schéma 35

Le ligand libre **4b'** purifié a ensuite subi une réaction de recomplexation ; un mélange de deux produits **4b** et **4b''** a été récupéré, les complexes ont été séparés puis analysés par RMN ^1H (schéma 35).

Une étude sur les 1-méthylindanetricarbonylchrome cis et trans a montré que les méthyles syn étaient plus déblindés que les méthyles anti [18]. Après comparaison des déplacements chimiques des hydrogènes benzyliques tertiaires en position 1 et des

groupements CH_2 des fonctions hydroxyméthyles de **4b** et des deux complexes obtenus, il ressort que **4b** possède le proton tertiaire le plus déblindé (2,97 ppm contre 2,84 ppm) et le méthylène le moins déblindé (3,80 et 3,72 ppm contre 3,82 et 3,73 ppm). Cette comparaison prouve la stéréochimie anti de la fonction hydroxyméthyle de **4b** et confirme la stéréospécificité d'attaque anti des fonctionnalisations benzyliques en série cyclique.

Il est à signaler que la réaction de recomplexation s'est accompagnée d'une légère induction asymétrique : le diastéréoisomère cis a été obtenu majoritairement. L'excès diastéréoisomérique s'élève à 14%. L'oxygène est responsable de ce phénomène : le doublet non-liant de cet atome participe à la réaction.

En résumé, les groupements méthoxy et N,N-diméthylamino substituant les 2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome induisent une régiosélectivité d'attaque du formaldéhyde en méta, et lorsque le benzaldéhyde est employé, on observe une double régiospécificité : la première attaque a lieu en position méta et la deuxième en ortho. Une induction asymétrique est observée, mais demeure néanmoins très faible.

Les substituants électrodonneurs des tétralinetricarbonylchrome induisent une stéréospécificité et une double régiospécificité, lors des condensations avec les aldéhydes : la condensation s'effectue en anti par rapport au greffon tricarbonylchrome et l'attaque a lieu d'abord en position relative méta, puis, lors d'une éventuelle deuxième attaque, elle a lieu en ortho exclusivement.

FONCTIONNALISATIONS REGIOSPECIFIQUES SUCCESSIVES META ET ORTHO DE LA 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINE-TRICARBONYLCHROME 4a

Les résultats précédents concernant les tétralines ont particulièrement aiguë notre intérêt. Effectivement, nous avons envisagé la possibilité de fonctionnaliser successivement avec des électrophiles différents les positions méta et ortho de la tétralinetricarbonylchrome 4a.

Nous avons tenté d'introduire un électrophile en position méta par rapport au groupement N,N-diméthylamino puis un autre en position ortho, et de recommencer en inversant l'ordre d'introduction des réactifs, afin d'inverser les positions de fonctionnalisation [16].

La première synthèse consiste à fixer sur le complexe 4a un groupement thiométhyle en position méta et un hydroxyméthyle en position ortho. 4a a été placé en solution dans le DMSO en présence d'un équivalent de tBuOK et un de diméthyldisulfide. Le composé obtenu 4g a ensuite été mis en présence de 4 équivalents de base et 4 de formaldéhyde (schéma 36).

Le complexe résultant est effectivement 4i.

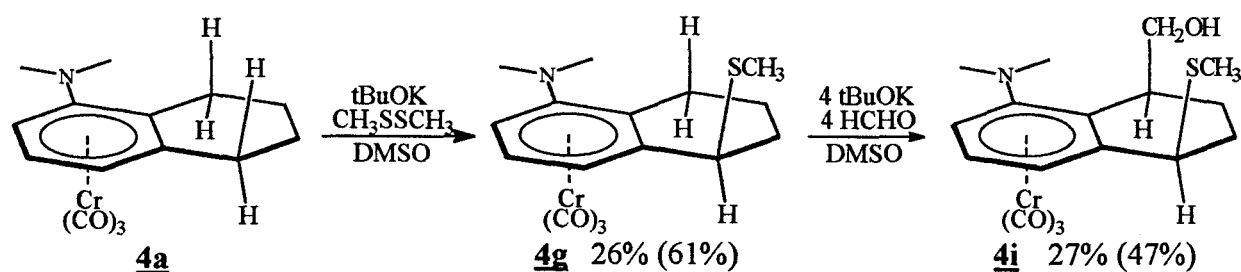


schéma 36

Parallèlement, 4a a été soumis à un équivalent de base et un de méthanal. La fonction alcool du complexe 4b obtenu a été ensuite protégée par un groupement méthyle. Le composé 4j a été opposé à 4 équivalents de tertibutylate de potassium et 4 de diméthyldisulfide (schéma 37).

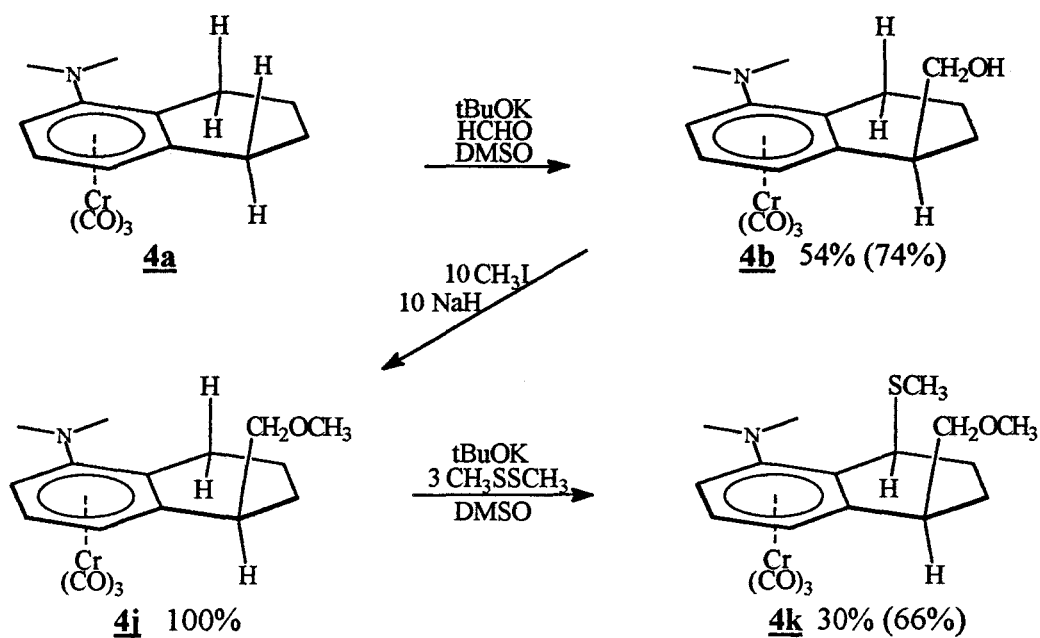


schéma 37

Le complexe **4k** possède la fonction méthoxyméthyle en position méta du groupement N,N-diméthylamino et la fonction thiométhyle en position ortho, à l'inverse de **4i**.

Il est donc possible de fonctionnaliser la 5-(N,N-diméthylamino)tétraline-tricarbonylchrome **4a** successivement et dans un ordre quelconque les sites benzyliques ortho et méta.

**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE
BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN
SUBSTITUANT ELECTROATTRACTEUR**

Les complexes étudiés précédemment dans ce chapitre portaient des substituants à caractère électronique donneur. Nous nous intéressons maintenant à l'influence d'un groupement attracteur tertibutoxycarbonyle d'une part sur la réactivité d'un substituant méthyle situé en ortho et d'autre part sur la régiosélectivité des attaques électrophiles en positions benzyliques ortho/méta par rapport au substituant.

Le 2-méthylbenzoatettricarboxylchrome de tertibutyle **5a** est placé dans une solution de DMSO contenant tBuOK, puis CH₃I est ajouté dans le milieu (schéma 38).

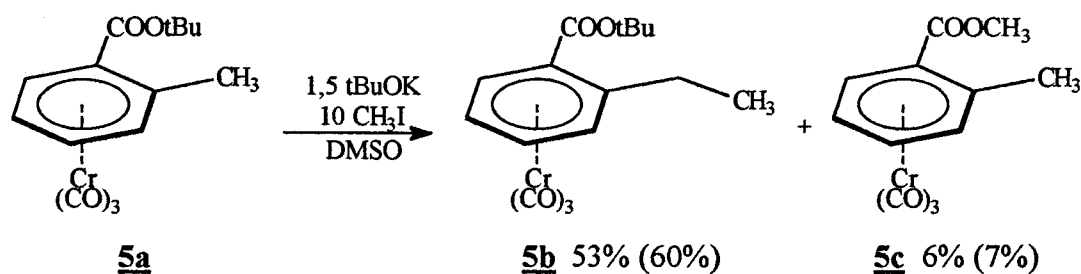


schéma 38

A l'inverse des substituants électrodonneurs, le substituant tertibutoxycarbonyle active la position ortho, tout comme il activait la position benzylique du p-toluatettricarboxylchrome de tertibutyle [5].

Dans les mêmes conditions, la réaction a été effectuée sur le 2,3-diméthylbenzoatettricarboxylchrome de tertibutyle **6a** (schéma 39). Ces résultats montrent que le groupement tertibutoxycarbonyle, à l'inverse des substituants électrodonneurs, induit une régiosélectivité ortho. Aucune alkylation méta n'est observée et aucun produit de dialkylation ortho n'est obtenu, malgré le gros excès d'iodométhane introduit dans le milieu.

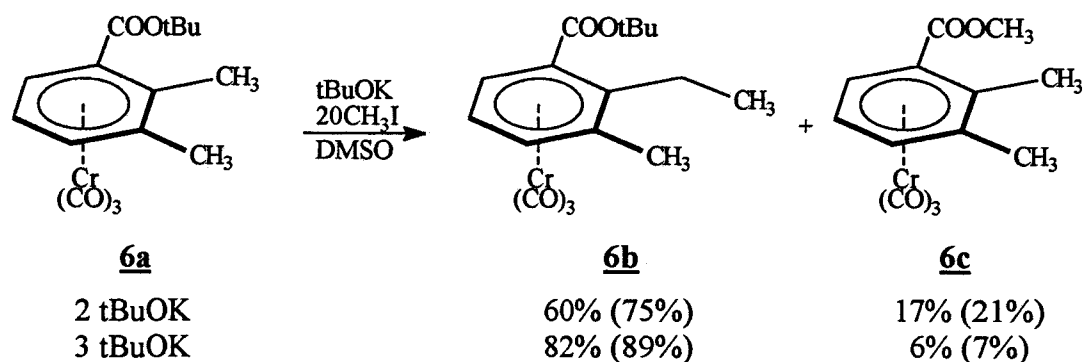


schéma 39

On obtient en faible quantité du 2-méthylbenzoatettricarboxylchrome de méthyle **5c** (schéma 38) et du 2,3-diméthylbenzoatettricarboxylchrome de méthyle **6c** (schéma 39). La proportion de ces composés semble dépendre de l'intervalle de temps séparant la mise en solution du complexe et celle de CH_3I (environ 2 minutes), et non de la quantité de base introduite par rapport au complexe. Nous avons placé le composé **5a** dans une solution de DMSO contenant tBuOK et ajouté l'iodométhane deux heures plus tard (schéma 40).

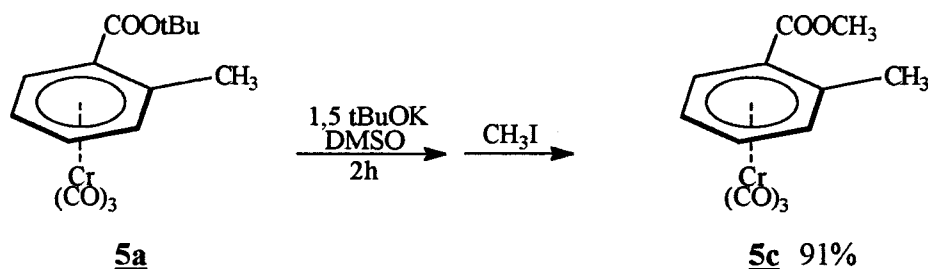


schéma 40

Aucune trace de composés **5a** et **5b** n'a été décelée. Il semble que le tertibutyle de potassium saponifie l'ester, puis que l'ion carboxylate formé attaque CH_3I . Malgré une intéressante discussion avec B. Caro, qui a également constaté cette réaction [19], il est difficile d'apporter une explication satisfaisante.

La cinétique plus rapide de la condensation benzylique par rapport à celle de la saponification permet d'obtenir de préférence la réaction sur CH_3I . Il est intéressant de noter que **6b**, qui en résulte, est obtenu sous forme d'ester tertibutyle et ne subit donc pas de saponification subséquente à la condensation.

Cette particularité peut être attribuée à l'encombrement stérique de l'éthyle supérieur à celui du méthyle, ou à un mécanisme de saponification débutant par la formation d'un carbanion.

L'éthyle en ortho du groupement ester du 2-éthyl-3-méthylbenzoatetetracarbonyl-chrome de tertibutyle **6b** possède des hydrogènes inertes. L'éventuelle réactivité du méthyle en méta peut se développer. Ce complexe a été opposé au tBuOK et au méthanal, afin de la mettre en évidence (schéma 41).

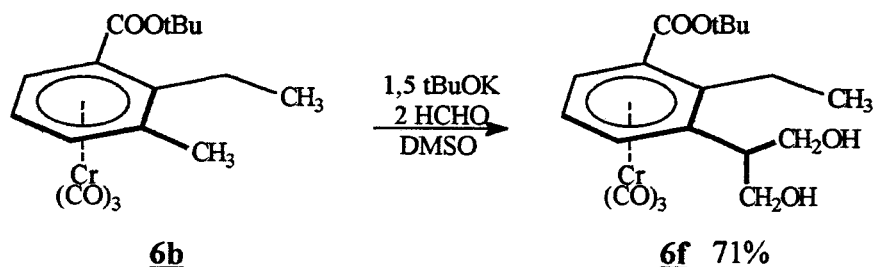


schéma 41

La réaction est régiospécifique : la position méta possède une réactivité importante et aucun produit résultant d'une attaque en ortho n'a été décelé. Ce résultat intéressant est à rapprocher de la double régiospécificité méta, puis ortho des attaques électrophiles sur les tétralinetricarbonylchrome étudiées précédemment.

D'autre part, lorsque les composés **5a** et **6a** sont opposés au tBuOK et à un aldéhyde, le résultat est particulièrement intéressant (schéma 42) :



	tBuOK	R ₂ CHO	
5a : R ₁ = H	1,2	1,2PhCHO	5d 82%
6a : R ₁ = CH ₃	1,2	2HCHO	6d 57% (99%)
	3	3HCHO	6d 97%
	1,2	1,2PhCHO	6e 64% (99%)

schéma 42

L'absence totale d'alcool, qui est déshydraté en éthylénique, et l'hydrolyse complète de la fonction ester nous conduisent à proposer un mécanisme en trois étapes : condensation,

lactonisation, puis réouverture de la lactone formée par une réaction d'élimination du type E_{1BC} résumé par le schéma 43 :

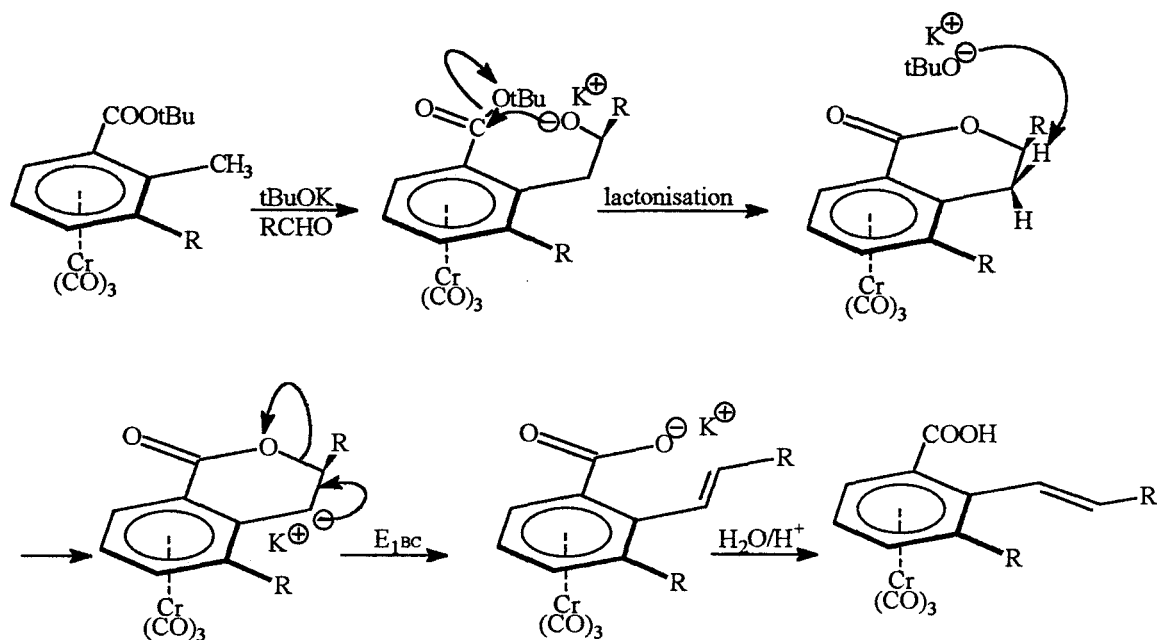


schéma 43

Cette hypothèse, qui comporte plusieurs réactions successives, doit être étayée. Une preuve fort simple consisterait à isoler la lactone intermédiaire en choisissant des substituants la rendant moins sensible à l'attaque de la base.

Le 2-éthylbenzoatetricarbonylchrome de tertiobutyle **5b** est un composé ortho-disubstitué ; dans ce cas, on sait qu'un des hydrogènes benzyliques diastérotopiques réagit préférentiellement (*cf* introduction, schéma 4, p. 22). Après la condensation du formaldéhyde, le groupement alcoolate formé est placé en anti par rapport à l'entité $Cr(CO)_3$; lors de la lactonisation, les substituants du carbone benzylique subissent une rotation, plaçant l'alcoolate dans le plan du cycle ; le groupement méthyle se retrouve en position anti et l'hydrogène benzylique restant en syn ; il devient donc peu réactif. L'attaque du tertiobutylate généré devrait donc être empêchée.

Nous avons donc effectué la réaction de condensation sur le 2-éthylbenzoatetricarbonylchrome de tertiobutyle **5b** (schéma 44).

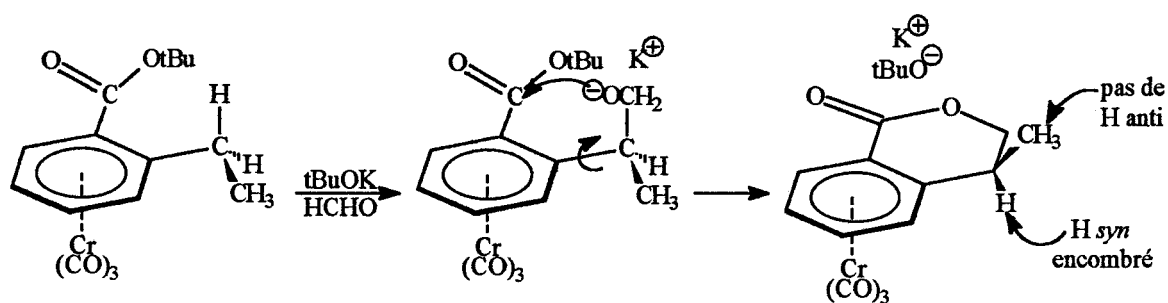


schéma 44

La réaction a généré plusieurs produits ; aucune lactone n'a été mise en évidence, et il semble que les complexes obtenus, dont l'analyse RMN ^1H est floue, soient des composés vinyliques. L'hydrogène syn a quand même réagi, activé par les effets électroniques du groupement carboxylate de la lactone.

Ce résultat nous a conduit à adopter une deuxième stratégie, qui s'appuie sur la RMN ^{17}O : en suivant les différentes étapes du mécanisme proposé, on constate qu'un des oxygènes de l'acide final provient de l'aldéhyde (schémas 43 et 45) :

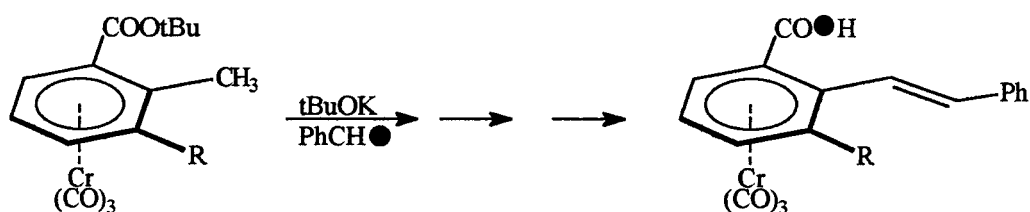


schéma 45

L'utilisation d'un aldéhyde enrichi en ^{17}O permet le marquage de l'oxygène, dont l'éventuel transfert est suivi par RMN : sachant que l'abondance naturelle en ^{17}O est de 0,0038%, la comparaison des spectres RMN ^{17}O des acides non enrichi et enrichi permettra de vérifier l'hypothèse.

Un spectre de RMN ^{17}O de **5d** a été réalisé [20] : il comprend un pic fin à 379,8 ppm correspondant à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (intensité : 3 oxygènes) et un pic large à

267,1 ppm représentant la fonction COOH (intensité : 2 oxygènes) (*cf* annexe). Les déplacements chimiques coïncident avec ceux proposés dans la littérature [21].

L'acide vinylique **5d'** a été obtenu après condensation de tBuOK/PhCH¹⁷O sur **5a**. Le PhCH¹⁷O a été généré par hydrolyse du benzaldéhyde-diméthylacétal à l'eau enrichie à 10% en ¹⁷O : Bourns et coll. ont montré que l'hydrolyse du benzaldéhyde-di-*n*-butylacétal dans l'eau enrichie en ¹⁸O fournit des alcools d'abondance isotopique normale ; l'oxygène contenu dans le benzaldéhyde final provient de l'eau [22].

L'enrichissement de l'aldéhyde en ¹⁷O a été déterminé : un même mélange PhCHO enrichi / acétone a été analysé par RMN ¹H et RMN ¹⁷O. Le premier spectre indique la proportion de chaque constituant du mélange : le rapport de l'intensité du pic de l'acétone (6 protons) et de celles des pics du benzaldéhyde (6 protons) est de 5,624. Le deuxième spectre permet de déterminer le pourcentage d'enrichissement E en ¹⁷O : sachant que l'abondance naturelle en ¹⁷O est de 0,0038%, le rapport des intensités des pics de l'acétone et de l'aldéhyde peut s'exprimer de la manière suivante : $5,624 \cdot 0,0038 / E$. Expérimentalement, ce rapport est de 1,127. L'enrichissement E de l'aldéhyde est donc de 0,168%.

Le spectre RMN ¹⁷O de **5d'**, réalisé dans les mêmes conditions que celui de **5d**, comprend un pic à 266,1 ppm, correspondant à l'acide, considérablement amplifié : son intensité est 16,3 fois supérieure à celle du pic correspondant au Cr(CO)₃ à 379,1 ppm (*cf* annexe). L'oxygène du benzaldéhyde a été transféré dans la fonction acide de **5d'** ; l'hypothèse du mécanisme de formation de l'acide vinylique par lactonisation puis réouverture est non seulement vérifiée, mais en plus, ce processus de formation est unique : l'enrichissement en ¹⁷O de l'aldéhyde se retrouve entièrement dans l'acide final.

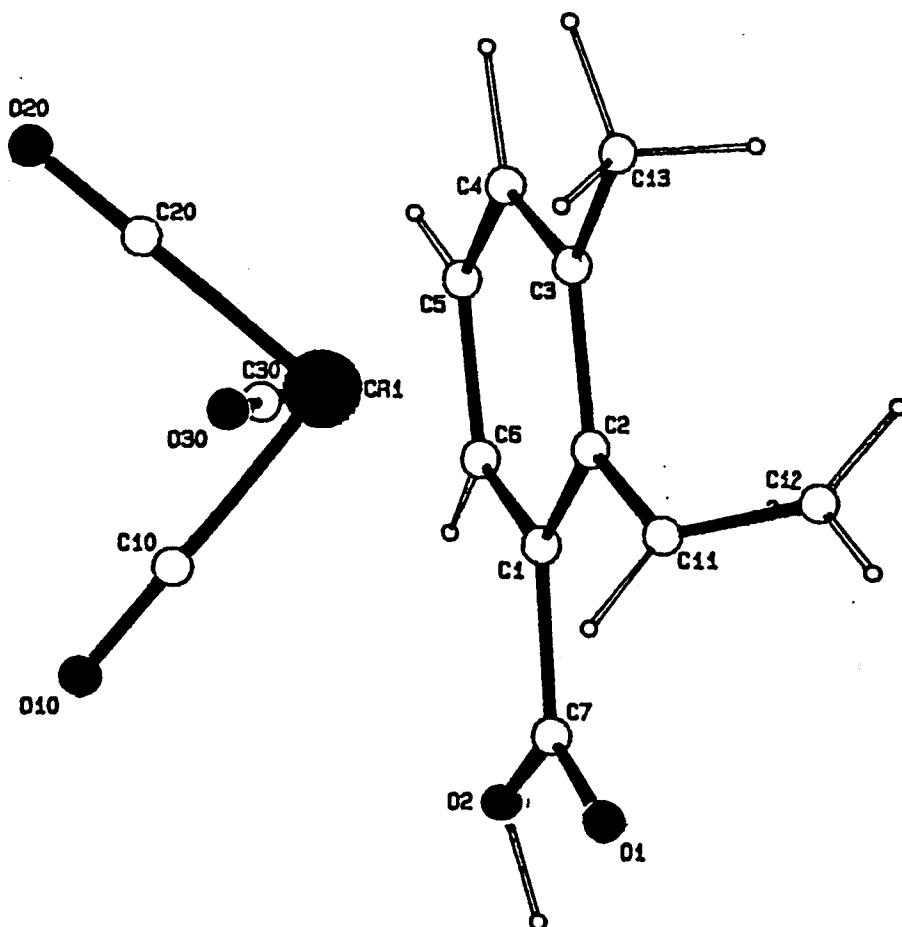
En effet, le rapport expérimental des intensités des pics correspondants aux oxygènes de la fonction acide, d'une part, et à ceux du greffon Cr(CO)₃, d'autre part, est de 16,3. Théoriquement, en supposant que l'enrichissement en ¹⁷O est le même pour le benzaldéhyde et pour l'un des deux oxygènes de la fonction acide (comprenant deux oxygènes : enrichissement théorique 0,168, pour l'un, et 0,0038, pour l'autre), ce rapport est de : $(0,168 + 0,0038) / (3 \cdot 0,0038)$ soit 15,1. Compte tenu de l'imprécision des mesures d'intégration des pics en RMN et particulièrement du pic large de la fonction acide, on peut considérer que la différence de 7% entre dans les limites d'erreur et que les deux rapports sont équivalents.

Le site des attaques électrophiles sur les complexes **5** et **6** a été déterminé par RMN ^1H ; en effet, on sait que les méthyles en ortho d'un substituant tertibutoxycarbonyle est plus déblindé qu'un méthyle situé en méta [15].

Cependant, le composé **6d** a été obtenu sous forme de cristaux, qui ont pu être analysés par RX et ainsi, l'effet d'orientation ortho du groupement tertibutoxycarbonyle sur l'attaque électrophile a été mis en évidence.

On note un phénomène intéressant : la fonction vinyle, qui se trouve en ortho de la fonction acide, n'est pas située dans le plan du cycle, l'angle dièdre est de $62,46^\circ$ et la fonction acide est légèrement inclinée par rapport au plan du cycle : elle forme un angle de $1,695^\circ$ avec le noyau. Le trépied adopte une conformation décalée et le groupement méthyle place l'un de ses hydrogènes en *anti* par rapport au greffon tricarbonylchrome. La maille est triclinique.

Les paramètres de maille et les représentations spatiales de la molécule sont présentés dans l'annexe, à la fin de ce mémoire.



CONCLUSION

Ce chapitre a permis de compléter l'étude sur la régiosélectivité d'attaque électrophile benzylique.

La fonctionnalisation benzylique des 2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome substitués par un groupement électrodonneur a lieu de préférence en position 3, la position 2 reste cependant réactive. Les tétralinetricarbonylchrome substitués en position 5 subissent des attaques électrophiles en position exo-1 puis exo-4, traduisant une fonctionnalisation régiospécifique et stéréospécifique.

La 5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome est difonctionnalisée successivement en positions 1 puis 4 avec deux électrophiles différents. L'ordre d'introduction des réactifs détermine leur position sur la molécule.

L'effet électroattracteur du groupement tertibutoxycarbonyle provoque une activation du méthyle de l'o-toluatetricarbonylchrome de tertibutyle et une régiosélectivité ortho du 2,3-diméthylbenzoatetricarbonylchrome de tertibutyle. L'utilisation d'un aldéhyde lors de la réaction de fonctionnalisation génère un acide o-vinyle. La formation de ce complexe passe par une réaction de condensation de l'aldéhyde sur le carbanion benzylique, une lactonisation puis une réouverture du cycle par une élimination du type E₁BC. Ce mécanisme a été prouvé par RMN ¹⁷O.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, 1979, **35**, 2249-2254.
- 2- a) J. Brocard, J. Lebibi et D. Couturier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, 1981, 1264-1265.
b) J. Lebibi, J. Brocard et D. Couturier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1982, **11-12**, II 357- II 361.
- 3- a) J. Brocard, et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem*, 1986, **310**, C63-C65.
b) S. G. Davies et C. L. Goodfellow, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **370**, C5-C8.
c) J. Lebibi, L. Péliniski, L. Maciejewski et J. Brocard, *Tetrahedron*, 1990, **46**, *17*, 6011-6020.
- 4- J. Blagg et S.G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 653-654.
- 5- a) G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc*, 1984, **106**, *7*, 2207-2208.
b) J. Brocard, L. Péliniski et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem*, 1986, **309**, 299-305.
- 6- J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, 1984, 475-476.
- 7- a) P. Corradini et G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2271-2272.
b) M. F. Barley et L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1298-1314.
c) O. L. Carter, A. T. McPhail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 228-236.
d) G. Hunter, E. O. Fisher, R. D. Fisher, O. L. Carter, A. T. McPhail et G. A. Sim, *J. Organomet. Chem.*, 1966, **6**, 288.
e) F. Van Meurs et H. Van Kossningsveld, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **131**, 423.
f) L. Carter, A. T. McPhail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1619.

- 8- a) T. A. Albright, P. Hofmann et R. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7546-7556.
b) F. Van Meurs et H. Van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **133**, 321.
c) D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 1210-1213.
9. A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Reson.*, 1980, **14**, 5, 426-430.
10. a) T. A. Albright et B. K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 3092-3097.
b) A. Solladié-cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Let.*, 1980, 3047-3050.
c) J. C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. LeMartret et G. Précigoux, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **221**, 147.
d) W. R. Jackson, I. D. Rae, M. G. Wong, M. F. Semmelhack et J. N. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 1359-1360.
11. J. Brocard, A. Laconi et D. Couturier, *Org. Magn. Reson.*, 1984, **22**, 6, 369-371.
12. J. Brocard et J. Lebib, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **320**, 295-306.
13. J. C. Boutonnet, J. Lévisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Précigoux et F. Leroy, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **290**, 153-164.
14. R. C. Kerber, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **254**, 131-142.
15. Thèse A. Laconi.
16. J. Brocard, S. Goetgheluck et L. Péliniski, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **476**, C12-C14.
17. a) D. Sénéchal, M.-C. Sénéchal-Tocquer, D. Gentric, J.-Y. Le Bihan, B. Caro, M. Gruselle et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 632-633.
b) M.-C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, J.-Y. Le Bihan, D. Gentric, B. Caro, M. Gruselle et G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 1992, 261-278.

18. D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, C. H. McMullen et N. Thompson, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 1197-1203.
19. B. Caro, communication personnelle.
20. Une quantité importante de complexe (1 g dans 3 ml environ d'acétone) était nécessaire à l'éloboration du spectre. Une plus faible concentration impliquait un bruit de fond important, masquant le pic représentant les oxygènes de l'acide.
21. a) A. L. Baumstark, P. Balakrishnan, M. Dotrong, C. J. McCloskey, M. G. Oakley et D. W. Boykin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1059-1062.
b) P. Balakrishnan, A. L. Baumstark et D. W. Boykin, *Org. Magn. Reson.*, 1984, **22**, *12*, 753-756.
c) E. F. Sutcliff, *High Resolution NMR Spectroscopy*, vol. 2, ed. Pergammon Press, 1042-1048.
d) C. Delseth, T. Thanh-Tâm Nguyễn et J.-P. Kintzinger, *Helv. Chim. Acta*, 1980, **63**, *2*, n° 51, 498-503.
22. F. Stasiuk, W. A. Sheppard et A. N. Bourns, *Canadian Journal Of Chemistry*, 1956, **34**, 123-127.

CHAPITRE III :

**APPLICATION DE LA REGIOSPECIFICITE D'ATTAQUE
ELECTROPHILE BENZYLIQUE SUR LES
TETRALINETRICARBONYLCHROME :
SYNTHESE D'UN LIGAND CHIRAL DE CATALYSEUR
D'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE**

INTRODUCTION

La synthèse d'auxiliaires chiraux, utilisés comme ligands pour catalyseurs de transformations asymétriques, a été l'objet de nombreuses recherches ces dix dernières années [1].

Il existe plusieurs méthodes d'obtention de substances chirales, mais jusqu'aux années 1970, seule la classique résolution de racémiques était utilisée. Certaines méthodes impliquent la transformation de composés naturels chiraux existant déjà, tels que les aminoacides, les acides tartriques et lactiques. Récemment, l'unique accès aux composés optiquement purs à partir de précurseurs prochiraux nécessitait des méthodes biochimiques ou biologiques [2]. De telles méthodes, utilisant des enzymes, des cultures de cellules, ou de certains microorganismes [3], sont performantes, mais limitées parce que de nombreux systèmes de production biologique sont tenus secrets.

Par contre, les synthèses organiques sont reconnues pour leur généralité et leur flexibilité. Une variété de réactions stéréosélectives polyvalentes a été découverte et complète les procédés biologiques : en plus des résolutions de racémiques et des transformations de composés chiraux, les réactions basées sur un transfert de chiralité intra ou intermoléculaire permet la synthèse asymétrique de composés optiquement actifs [4].

Une autre méthode idéale pour ce genre de synthèse est la multiplication de chiralité. Cette technique consiste à utiliser une petite quantité de catalyseur chiral pour produire des molécules chirales en grand nombre.

L'hydroformylation fait partie de cette catégorie. Cette réaction consiste à générer des aldéhydes ramifiés et/ou linéaires à partir d'oléfines, de monoxyde de carbone et d'hydrogène, à l'aide d'un catalyseur (schéma 1).

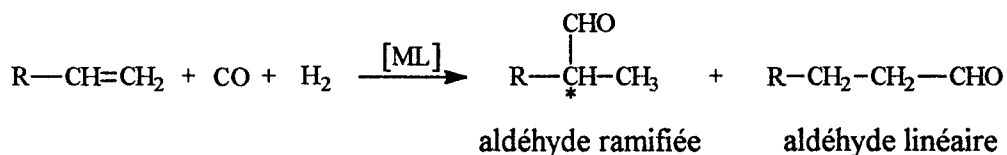


schéma 1

C'est une réaction spécifique de la catalyse homogène.

Dans l'industrie, l'hydroformylation est le procédé le plus employé pour la synthèse d'aldéhydes : la production d'aldéhydes est comprise entre 3,6 et 5 millions de tonnes par an dans le monde occidental. Dans la plupart des cas, l'aldéhyde à chaîne linéaire est le plus recherché.

Les catalyseurs d'hydroformylation sont peu nombreux, à base de cobalt, de rhodium ou de platine, mais le rhodium est le plus actif. Un exemple d'espèce catalytique, $\text{HRh}(\text{CO})_3$, présente l'inconvénient majeur d'induire un rapport aldéhyde linéaire/branché égal à 1. Des progrès décisifs ont été réalisés par l'introduction de phosphines dans ces systèmes [5]. Par exemple, le complexe $\text{RhCl}(\text{CO})\text{PPh}_3$ permet l'obtention d'aldéhydes de manière plus sélective à des températures et des pressions plus basses.

Cette réaction peut être mise à profit en chimie fine à partir d'un grand nombre de produits oléfiniques : si l'hydroformylation met en jeu un substrat prochiral, un produit final optiquement actif peut être obtenu (schéma 2).

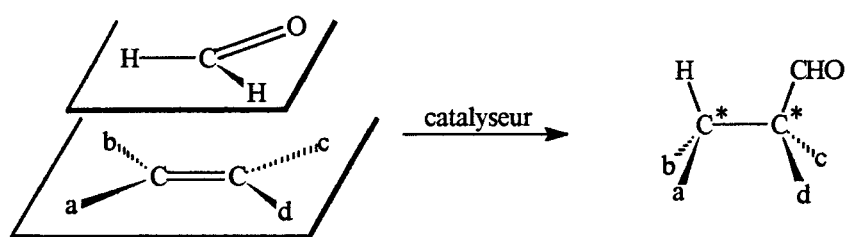


schéma 2

Ce type de réactions constitue un domaine de recherche très actif. Un des meilleurs résultats a été obtenu récemment par Takaya et coll., qui ont effectué la synthèse des énantiomères purs de la BINAPHOS et de la BIPHEMPOS (schéma 3) [6].

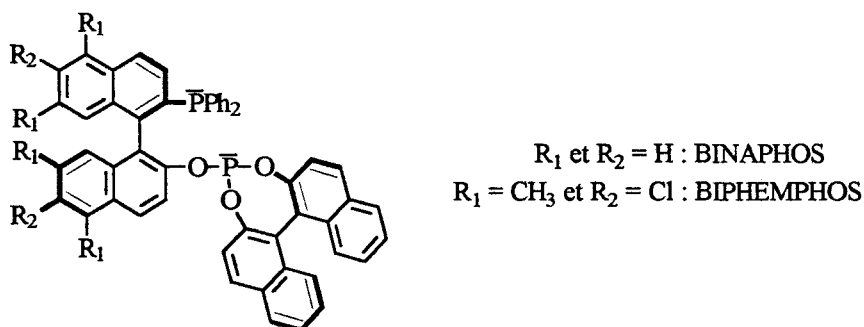


schéma 3

Ces phosphinephosphites chirales s'avèrent être très efficaces en hydroformylation asymétrique, lorsqu'elles sont complexées avec le rhodium. Par exemple, le catalyseur à base de Rh/(S,R)-BIPHEMPHOS permet de convertir le styrène en aldéhyde secondaire S-(+) avec un excès énantiomérique de 94% (conversion : >99% ; rapport aldéhyde branché / linéaire : 9 / 1)

Un des centres d'intérêt de la catalyse homogène est donc la synthèse de nouveaux ligands chiraux d'hydroformylation asymétrique, qui constitue également un des axes de recherche du laboratoire. De ce fait, la stéréospécificité des attaques électrophiles étudiées dans le chapitre II sur les tétralinetricarbonylchrome est intéressante. Par exemple, l'exo-1,4-dihydroxyméthyl-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3c** possède deux oxygènes susceptibles de former une liaison avec un groupement PPh₂ pour générer une diphosphinite.

Le but de ce travail présenté dans ce troisième chapitre est la préparation des deux énantiomères purs de **3c**, afin d'effectuer la synthèse des diphosphinites optiquement pures correspondantes, qui serviront ensuite de ligand chiral d'hydroformylation asymétrique.

SYNTHESE DES ENANTIOMERES PURS DE LA TRANS-1,4-DIHYDROXYMETHYL-5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME 3c

I ESSAIS DE RESOLUTION DU MELANGE RACEMIQUE 3c

Plusieurs méthodes ont été essayées.

La première consistait à résoudre le mélange racémique **3c** par estérification avec l'acide L-dipivaloyl tartrique, l'acide mandélique ou l'acide camphoresulphonique. Le but était d'obtenir des diastéréoisomères, les séparer, les hydrolyser et récupérer les énantiomères purs. Cette technique a échoué.

Une autre tentative d'estérification avec l'acide acétique a également échoué : l'ester n'a pas été obtenu. Les énantiomères de l'acétate devait être séparés sur une colonne HPLC chiracel OD, ou hydrolysés en présence de lipases, étape qui n'affecte qu'un des énantiomères [7].

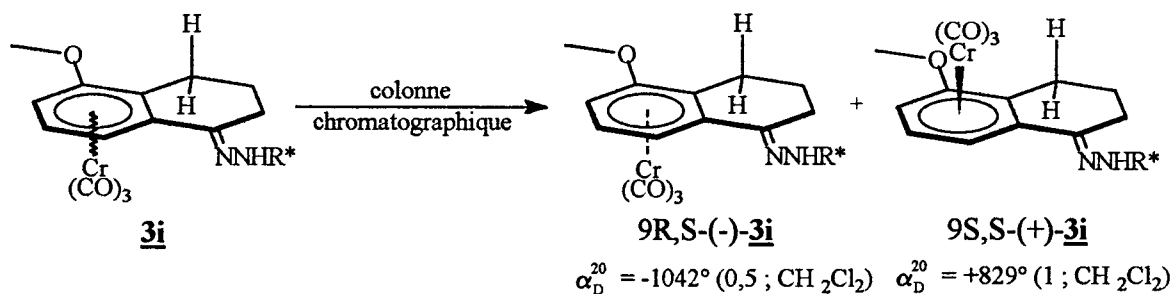
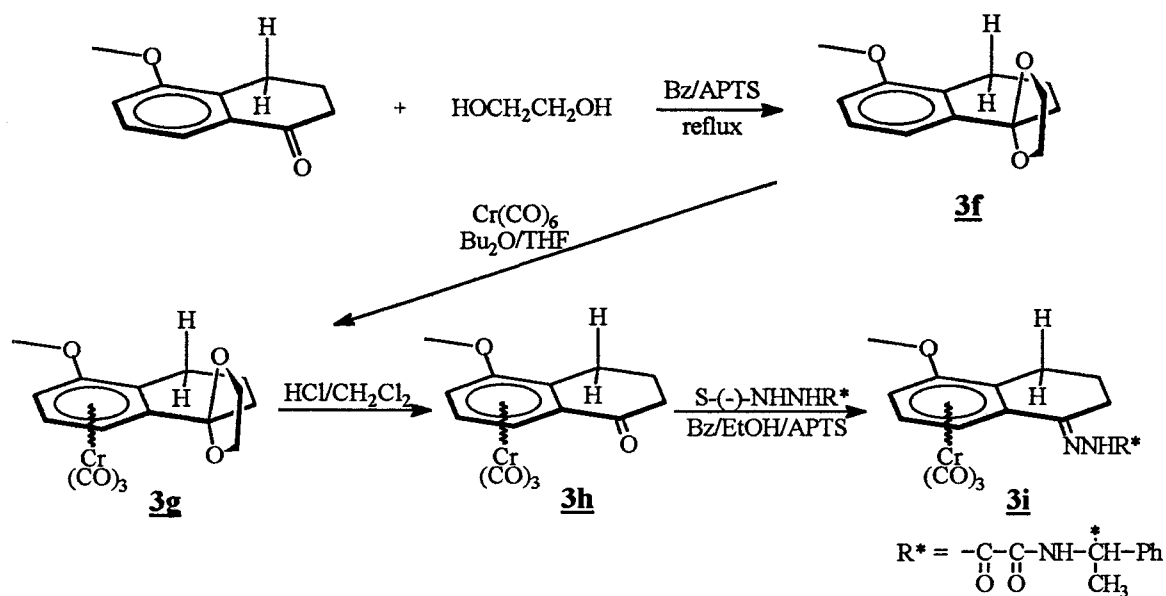
L'acétalisation avec la menthone ou le 1R-(+)-camphre et les deux fonctions OH de **3c**, générant deux diastéréoisomères séparables [8] et la résolution grâce aux sels formés avec l'acide camphoresulphonique [9] n'ont rien donné, ni la tentative de cristallisation énantiosélective à l'aide de la brucine ou de la quinine [10].

II SYNTHESE DE LA 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME 3a

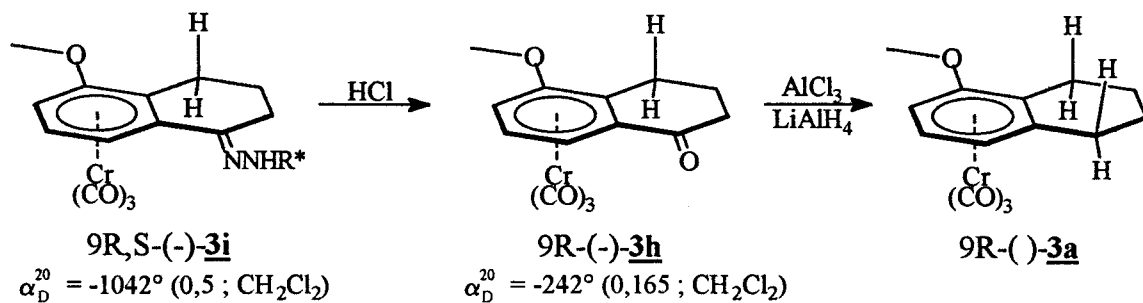
Une autre stratégie a été envisagée : au lieu d'essayer de résoudre le racémique, nous nous sommes plutôt attachés à effectuer la synthèse des énantiomères purs de la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3a**, puis d'obtenir les diols optiquement purs par réaction de condensation du formaldéhyde sur chaque énantiomère [11].

La chaîne réactionnelle est représentée schémas 4, 5 et 6.

L'étape déterminante consiste à séparer les deux semioxamzones diastéréoisomères **3i**. Celle-ci s'effectue sur colonne chromatographique de gel de silice avec un mélange éluant 70% dichlorométhane / 30% hexane (schéma 5).



Puis, les réactions de déprotection, de réduction, et de condensation sont menées parallèlement sur chaque diastéréoisomère :



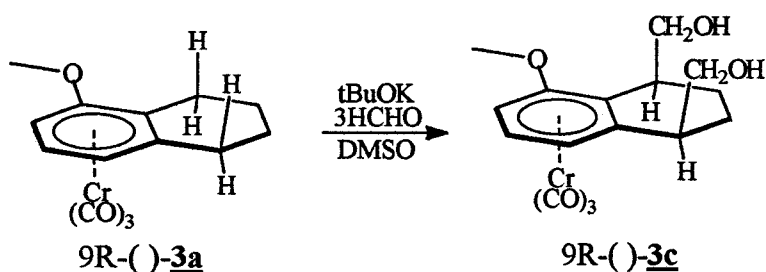


schéma 6

Des problèmes ont été rencontrés lors des deux étapes de déprotection de **3g** et **3i**, qui s'accompagnaient de décomplexation partielle ou totale. Pour pallier cet effet, la réaction a été menée dans un système biphasique : les complexes ont été placés dans un ballon, dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 , et HCl concentré a été ajouté sous agitation. Dans le cas de **3i**, un léger chauffage (30°C) et une durée de réaction plus longue (5 h) étaient nécessaires.

III DETERMINATION DE LA CONFIGURATION ABSOLUE DES COMPLEXES

Dans les conventions adoptées par Schlögl pour la détermination de la nomenclature absolue [12], on considère toujours qu'un carbone nucléaire tel que C_9 est lié par liaison simple à l'atome de chrome. Le problème de la nomenclature d'une chiralité métallo-cénique donnée se ramène alors à la nomenclature d'une chiralité tétraédrique. Pour établir les séquences convenables, il faut toujours considérer que les atomes de carbone annulaires ont une liaison avec le chrome et assimiler l'atome de chrome à un substituant habituel. Le carbone 9 de la molécule **3i** représenté schéma 7 est donc R.

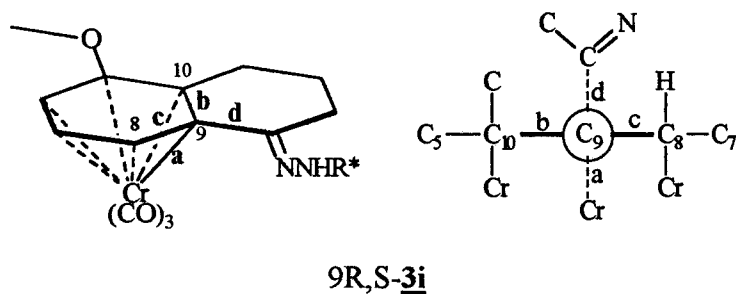


schéma 7

Inversement, le carbone 9 de l'autre diastéréoisomère est 9S. Après déprotection, réduction et condensation, la configuration absolue reste la même pour chaque énantiomère.

Le signe des pouvoirs rotatoires des cétones **3h** a été déterminé en s'appuyant sur le modèle avancé par A. Solladié-Cavallo, valable pour les complexes carbonylés disubstitués [13]. Dans ce modèle, le complexe est vu du dessus, à l'opposé du tricarbonylchrome, la plan constitué par le noyau aromatique est divisé en octants de tailles différentes et le groupement carbonyle de la cétone est disposé à droite (schéma 8).

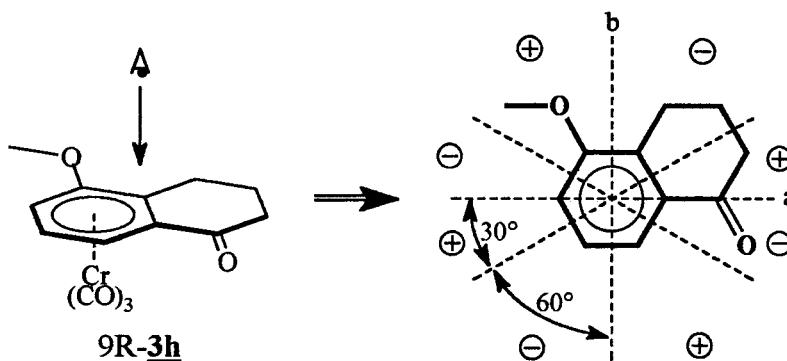


schéma 8

L'ordre de priorité des fonctions est le suivant :



le carbonyle de **9R-3h** l'emporte donc et détermine le signe de α_D : il est situé dans un octant négatif, le α_D est négatif. Le même résultat est obtenu en utilisant la méthode de K. Schlögl [14].

La configuration absolue des cétones est la suivante (schéma 9) :

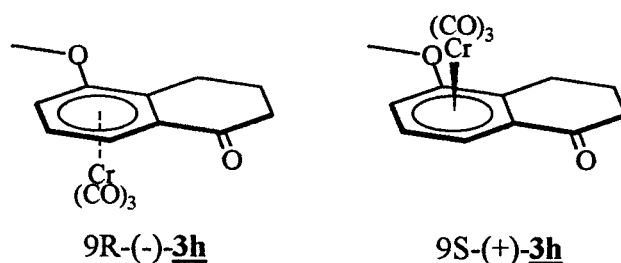


schéma 9

En sachant que 9R-(-) **3h** provenait de la semioxamazone possédant un α_D négatif, on en déduit que 9R,S-**3i** est celle qui possède le pouvoir rotatoire négatif. De la même manière le signe du pouvoir rotatoire de la semioxamazone 9S,S-(+) **3i** a pu être déterminé.

CONCLUSION

Ce chapitre présente une application de la stéréospécificité anti de l'attaque de tBuOK et de HCHO sur la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3a**, permettant la synthèse d'un précurseur optiquement pur de ligand chiral, inducteur dans un catalyseur d'hydroformylation asymétrique. La tentative de résolution du mélange racémique constitué par les deux énantiomères de l'exo-1,4-dihydroxyméthyl-5-méthoxy-tétralinetricarbonylchrome **3c** a échoué. Une autre stratégie a été adoptée ; elle consiste à réaliser la synthèse des énantiomères purs de **3a**, puis à effectuer la réaction stéréospécifique de condensation du méthanal sur chaque énantiomère. Cette synthèse s'appuie sur la méthode de résolution des antipodes optiques d'un complexe à fonction cétone à l'aide d'intermédiaire semioxamazone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- a) H. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1988, **5**, 846-853.
 b) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.*, 1989, **18**, 187-208.

- 2- J. Gillois, D. Buisson, R. Azerad et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1224-1225.

- 3- a) Caron et R. J. Kazlauskas, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 9, 1995-2000.
 b) Z.-F. Xie, H. Suemune, I. Nakamura et K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, **35**, 11, 4454-4459.

- 4- a) J. S. Petersen, G. Fels et H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4539-4547.
 b) W. Oppolzer, R. Pedrosa et R. Moretti, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 831-834.
 c) S. Takano, Y. Iwabuchi et K. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5523-5524.
 d) J. M. McIntosh, R. K. Leavitt, P. Mishra, K. C. Cassidy, J. E. Drake et R. Chadha, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1947-1952.
 e) D. A. Evans et J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1063-1072.

- 5- a) D. Evans, G. Jagupsky et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2660.
 b) D. Evans, J. A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 3133.
 c) G. Wilkinson, *Bull. Soc. Chim. Fce*, 1968, 5056.
 d) C. K. Brown et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2754.

- 6- a) N. Sakai, S. Satoshi, K. Nozaki et H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7033-7034.
 b) T. Higashizima, N. Sakai, K. Nozaki et H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 13, 2023-2026.

- 7- a) Z.-F. Xie, I. Nakamura, H. Suemune et K. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 966-967.

- b) K. Nakamura, K. Ishihara, A. Ohno, M. Uemura, H. Nishimura et Y. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 25, 3603-3604.
- c) C. Baldoli, S. Maiorana, G. Carrea, S. Riva, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 5, 767-772.
- d) K. Sakai et H. Suemune, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 10, 2109-2118.
- e) L. Poppe, L. Novak, M. Kajtar-Peredy, C. Szantay, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 10, 2211-2217.
- f) T. Fukazawa et T. Hashimoto, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 11, 2323-2326.
- 8- J. A. Nieman, M. Parvez et B. A. Keay, *Tetrahedron asymetry*, 1993, **4**, 9, 1973-1976.
- 9- S. Rosca et D. Nenitzescu, *Revue Romaine De Chimie*, 1970, **15**, 259-263.
- 10- a) A. Metelbaum, Z. Neuwirth et M. Cais, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 5, 902-903.
b) R. Dabard, A. Meyer et G. Jaouen, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 1969, **268**, 201-204.
c) C. Rosini, G. Uccello-Barretta, D. Pini, C. Abete et P. Salvadori, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 4579-4581.
- 11- A. Solladié-Cavallo, G. Solladié et E. Tsamo, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 23, 4189-4190.
- 12- K. Schlögl, *Fortschr. Chem. Forschg.*, 1966, **6**, 479-514.
- 13- A. Solladié-Cavallo, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, 1989, **1**, 99-133.
- 14- H. Falk et K. Schlögl, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3047-3053.

CONCLUSION GENERALE

L'objet du travail présenté dans ce mémoire était la généralisation des réactions d'attaque électrophile benzylique sur les arènetricarbonylchrome.

Dans le premier chapitre, nous rapportons des réactions d'échanges isotopiques hydrogène-deutérium, réalisées sur des complexes aromatiques à cycle latéral saturé à 6 chaînons et nous abordons l'aspect stéréochimique des réactions de fonctionnalisation benzylique.

L'échange du proton benzylique *syn*, non observé dans le cas de l'indanetricarbonylchrome, a été mis en évidence.

La tétraline et la cis-1-méthyltétralinetricarbonylchrome échangent la totalité de leurs hydrogènes benzyliques, alors que dans les mêmes conditions, le proton tertiaire *syn* de la trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome est inerte. La présence d'un groupement méthoxy en méta sur le noyau et celle d'une fonction hydroxyle sur le méthyle permet l'échange de cet hydrogène.

Les protons *anti* et *syn* des xanthène- et dihydroanthracènetricarbonylchrome sont échangés. L'hydrogène tertiaire du trans-9-méthylxanthènetricarbonylchrome s'échange ; le deutérium est introduit des deux côtés de la molécule, ce qui fait apparaître une épimérisation. Lorsque le méthanal est introduit dans le milieu, une hydroxyméthylation a lieu avec inversion de configuration : l'aldéhyde approche la molécule uniquement à l'opposé de l'entité Cr(CO)₃.

Actuellement, nous abordons la réactivité des hydrogènes benzyliques *syn* d'un point de vue théorique : une étude est en cours sur le système CAChe.

Le deuxième chapitre de ce mémoire a été consacré à l'étude de la régiosélectivité d'attaque électrophile benzylique en positions ortho/méta induite d'une part par un substituant à caractère électronique donneur et d'autre part par un groupement électroattracteur.

Lorsque les 2,3-diméthylbenzènetricarbonylchrome substitués par un groupement électrodonneur méthoxy ou N,N-diméthylamino sont soumis au couple tBuOK/RCHO, les hydrogènes benzyliques en position 3 réagissent préférentiellement : une régiosélectivité méta est mise en évidence.

Cette régiosélectivité devient spécifique dans le cas des tétralinetricarbonylchrome substituées en position 5 par OCH₃ ou N(CH₃)₂. La première attaque s'effectue uniquement en position 1 et si une deuxième attaque a lieu, elle n'est observée qu'en position 4. Ces composés présentent une particularité supplémentaire digne d'intérêt, puisqu'ils sont

fonctionnalisés exclusivement en anti par rapport à l'entité tricarbonylchrome. La réaction est stéréospécifique et régiospécifique.

Ces résultats nous ont incité à réaliser la fonctionnalisation successive des positions 1 et 4 de la 5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome. L'ordre d'introduction des réactifs s'est avéré important : le premier réactif se fixe en position méta, puis le deuxième en ortho. Nous avons pu, grâce à ce phénomène, obtenir la *exo*-4-hydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)-*exo*-1-thiométhyltétralinetricarbonylchrome et la *exo*-1-méthoxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)-*exo*-4-thiométhyltétralinetricarbonylchrome.

Lorsque le site benzylique est situé en ortho du substituant électroattracteur tertibutoxycarbonyle, celui-ci est activé et lorsque deux sites benzyliques sont situés en ortho et en méta de la fonction ester, l'attaque est régiospécifique en ortho.

Inversement, l'encombrement stérique du site benzylique ortho du 2-éthyl-3-méthylbenzoatetricarbonylchrome de tertibutyle implique l'unique réactivité de la position méta.

L'emploi d'un aldéhyde comme électrophile sur l'*o*-toluatetricarbonylchrome de tertibutyle ou le 2,3-diméthylbenzoatetricarbonylchrome de tertibutyle fournit un acide ortho-vinyle. Ces composés sont obtenus à la suite d'une condensation de l'aldéhyde sur l'arène, d'une lactonisation par l'alcoolate formé sur la fonction ester, et d'une réouverture de la lactone par une attaque de $t\text{BuO}^- \text{K}^+$ généré, provoquant une élimination du type $E_{1\text{BC}}$. Ce mécanisme a été mis en évidence par RMN ^{17}O .

La stéréospécificité anti de l'attaque de $t\text{BuOK}$ et de HCHO sur la 5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3a** a été mise à profit lors de la synthèse d'un ligand chiral optiquement pur pouvant servir d'inducteur dans un catalyseur d'hydroformylation asymétrique. La tentative de résolution du mélange racémique constitué par les deux énantiomères de l'*exo*-1,4-dihydroxyméthyl-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3c** ayant échoué, nous avons eu recours à une autre stratégie, qui consiste à réaliser la synthèse des énantiomères purs de **3a**, puis d'effectuer la réaction stéréospécifique de condensation du méthanal sur chaque énantiomère. Cette synthèse s'appuie sur la méthode de résolution des antipodes optiques d'un complexe à fonction cétone à l'aide d'intermédiaire semioxamazone.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP 60, puis sur BRUKER AM 300 avec comme référence interne le tétraméthylsilane, les spectres de RMN ^{17}O ont été obtenus sur BRUKER ASX 400, avec l'acétone et l'eau comme références. Les abréviations s, d, dd, t, td, q, qd et m se réfèrent à des signaux sous forme de singulet, de doublet, de doublet dédoublé, de triplet, de triplet dédoublé, de quadruplet, de quadruplet dédoublé et de massif non résolu ou d'un multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés sur RIBER 10-10.

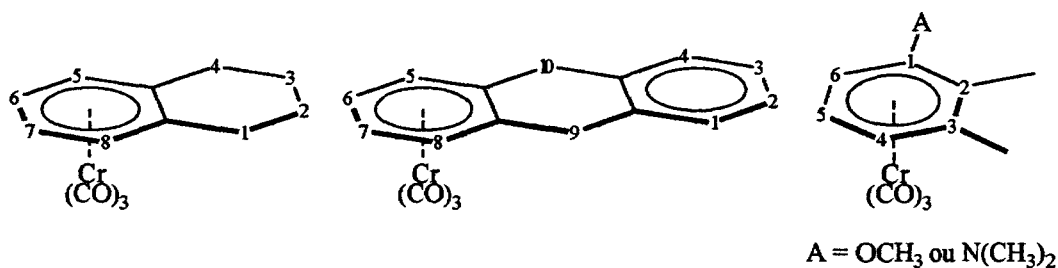
Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Le déroulement des réactions et la pureté des produits ont été contrôlés par chromatographie sur couche mince de gel de silice 60 MERCK.

Les pouvoirs rotatoires α_D ont été mesurés grâce à un polarimètre PERKIN-ELMER 241, en utilisant la lampe onde continue à la raie D du sodium (589 nm). Les concentrations sont données en g/cm^3 .

Les analyses RX ont été réalisés sur diffractomètre PHILLIPS PW1100.

La numérotation des molécules utilisée dans cette partie est la suivante :



Par souci de simplification et de compréhension, la numérotation des positions benzyliques, utilisée pour la description des spectres RMN, correspond à celle présentée ci-dessus et non à celle utilisée pour la nomenclature. De même, les termes « ortho » et « méta » sont utilisés pour désigner les positions benzyliques situées en ortho ou en méta par rapport au substituant A.

Les pourcentages entre parenthèses représentent les rendements par rapport à la quantité de complexe transformé, déterminée après récupération du complexe de départ.

MODES OPERATOIRES GENERAUX

1- METHODE GENERALE DE COMPLEXATION DES COMPOSES AROMATIQUES

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à air, 10 mmol de composé aromatique et 12 mmol de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, en solution dans 8 ml de THF et 15 ml de Bu_2O distillés et purgés à l'azote, sont portés à reflux pendant 24 à 72 h. Après refroidissement, le chrome hexacarbonyle non transformé est séparé par filtration. Les solvants sont évaporés et le complexe obtenu est purifié sur colonne de gel de silice ou recristallisé.

2- MODE OPERATOIRE GENERAL DE REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE HYDROGENE-DEUTERIUM SUR LES ARENETRICARBONYLCHROME

Dans une ampoule contenant 1 ml de DMSO D_6 , on introduit 0,3 mmol de complexe et 1 à 5 équivalents de tertiobutylate de potassium. La solution est agitée à température ambiante. Après 15 min à 4 h, on hydrolyse à l'éther, l'eau distillée et une solution d' HCl 1N. La solution est transvasée dans une ampoule à décanter et on extrait 3 fois avec 30 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées deux fois avec 100 ml d'eau saturée en NaCl , puis séchées sur Na_2SO_4 et évaporées. Le résidu obtenu est analysé par chromatographie sur couche mince de gel de silice, éventuellement lavé sur colonne de gel de silice en éluant par des mélanges de solvants appropriés, et recristallisé.

3- MODE OPERATOIRE GENERAL DE CONDENSATION DES ARENETRICARBONYLCHROME SUR LES ALDEHYDES ET AUTRES ELECTROPHILES

Dans un ballon de 10 ml, on introduit 1 mmol de complexe, 1 à 5 équivalents de tertiobutylate de potassium fraîchement préparé, puis 4 ml de diméthylsulfoxyde préalablement

distillé et stocké sur tamis moléculaire (4 Å). La solution est agitée à température ambiante et au bout d'une minute 1,2 à 20 équivalents d'électrophile sont ajoutés au milieu. Après 2 h, on hydrolyse avec de l'éther, de l'eau distillée et 2 ml d'HCl 1N. Le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter et on extrait 3 fois avec 30 ml d'éther. Les phases étherées sont lavées deux fois avec 100 ml d'eau saturée en NaCl, puis séchées sur Na₂SO₄ et évaporées. La composition du mélange obtenu est déterminée par chromatographie sur couche mince de gel de silice. Les différents constituants sont séparés sur colonne de gel de silice en éluant par des mélanges de solvants appropriés et éventuellement recristallisés.

A l'inverse des autres électrophiles, le formaldéhyde (sous forme de cristaux de polyoxyméthylène) est introduit en même temps que le complexe.

4- MODE OPERATOIRE GENERAL DE METHYLATION D'AMINES ET D'ALCOOLS **TRICARBONYLCHROME**

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant à eau, le complexe et NaH (en dispersion à 80% dans l'huile) sont mis en solution dans le DMF préalablement séché sur tamis moléculaire. L'ensemble est placé dans un bain d'eau et de glace. Le CH₃I en excès est ajouté goutte à goutte. Après 30 minutes, le mélange est hydrolysé doucement. On extrait à l'éther. Les phases étherées sont séchées sur Na₂SO₄, le solvant est évaporé puis le complexe est recristallisé dans l'hexane.

5- MODE OPERATOIRE GENERAL D'ESTERIFICATION DE CHLORURES **D'ACIDES AVEC LE TERTIOBUTANOL**

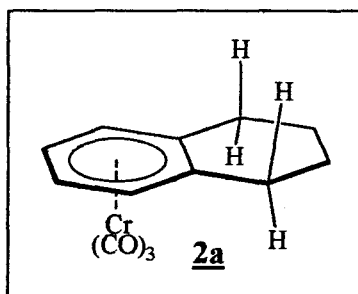
Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant à eau et placé dans un bain d'huile à 35°C, on introduit sous agitation 50 ml de t-butanol, le tBuOK, puis le chlorure d'acide en solution dans l'éther sec. Après 2 h de réaction, on ajoute de l'éther, extrait, sèche la solution sur Na₂SO₄ et évapore le solvant. L'ester tertiobutylique est ensuite purifié sur colonne chromatographique de gel de silice à l'aide d'un mélange éluant 90% hexane / 10% éther.

CHAPITRE I :

**ETUDE STEREOCHIMIQUE DES ECHANGES ISOTOPIQUES
D'ARENETRICARBONYLCHROME A CYCLE LATERAL SATURE A
6 CHAINONS**

**ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZyliQUES SUR LES
TETRALINETRICARBONYLCHROME**

tétralinetricarbonylchrome 2a



M = 268.

Cristaux jaunes : F = 116°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,68 g de tétraline

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 41 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 19%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,24 ppm : Ph (s) ; 2,62 ppm : H₁ et H₄ (m) ; 1,76 ppm : H₂ et H₃ (m).

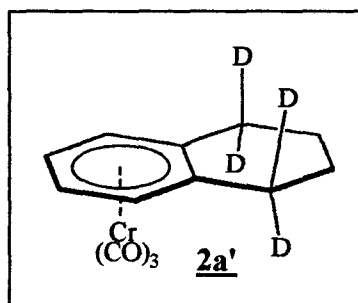
SM *m/e* (%) :

268 : M⁺ (4,6) ; 212 : M⁺ - 2CO (2,1) ; 184 : M⁺ - 3CO (36,4) ; 132 : M⁺ - Cr(CO)₃ (9,3) ; 52 : Cr⁺ (100).

Analyse :

calculé pour C₁₃H₁₂O₃Cr (%) : C : 58,21 H : 4,48

trouvé (%) : 58,32 4,54

1,1,4,4-tétradeutérotétralinetricarbonylchrome 2a'

M = 272.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

172 mg de **2a**

134 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

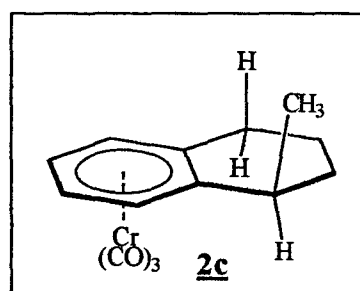
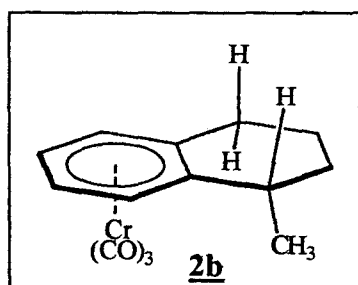
Rdt = 98%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,24 ppm : Ph (s) ; 2,60 ppm : 2% H₁ et H₄ (m) ; 1,76 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

272 : M⁺ (3,5) ; 216 : M⁺ - 2CO (1,5) ; 188 : M⁺ - 3CO (27,0) ; 136 : M⁺ - Cr(CO)₃ (13,1) ; 52 : Cr⁺ (100).

cis-1- et trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome 2b et 2c

M = 282.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,82 g de 1-méthyltétraline

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 41 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 43% (10% **2b** et 33% **2c**).

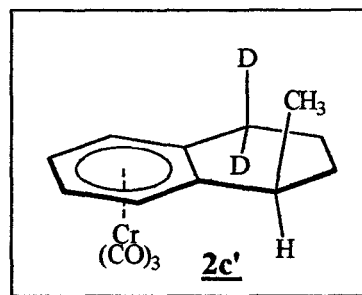
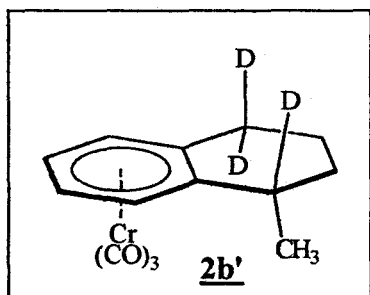
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,64 - 5,03 ppm : Ph (m) ; 2,83 - 2,59 ppm : H₁ et H₄ (m) ; 1,98 - 1,73 ppm : H₂ et H₃ (m) ; 1,33 ppm : CH₃ syn (d : J = 6,8 Hz) ; 1,26 ppm : CH₃ anti (d : J = 7,1 Hz).

SM *m/e* (%) :

282 : M⁺ (5,6) ; 226 : M⁺ - 2CO (4,4) ; 198 : M⁺ - 3CO (88,6) ; 146 : M⁺ - Cr(CO)₃ (4,5) ; 52 : Cr⁺ (100).

trans-1-deutéro-4,4-dideutéro-1-méthyltétraline- et 4,4-dideutéro- trans-1-méthyltétraline-tricarbonylchrome 2b' et 2c'



M = 286 (**2b'**) et 285 (**2c'**).

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

180 mg de **2b** et **2c**

134 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

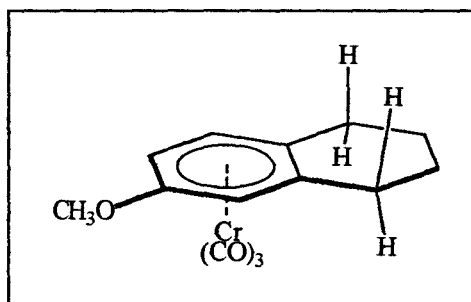
Rdt = 88%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,64 - 5,03 ppm : Ph (m) ; 2,80 - 2,76 ppm : H₁ syn (m) ; 1,98 - 1,73 ppm : H₂ et H₃ (m) ; 1,31 ppm : CH₃ syn (s) ; 1,25 ppm : CH₃ anti (d : J = 7,1 Hz).

7-méthoxy-trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome 2d

La méthylation directe de la 6-méthoxytétralinetricarbonylchrome a été tentée, mais a échoué. On a donc été obligé d'effectuer la synthèse de **2d** en trois étapes : trans-hydroxyméthylation (obtention de **2f**, cf p 78), benzènesulfonylation de la fonction hydroxyle, et réduction.

6-méthoxytétralinetricarbonylchrome

M = 298.

Cristaux jaunes : F = 75°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

1,62 g de 6-méthoxytétraline

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 55 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 56%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

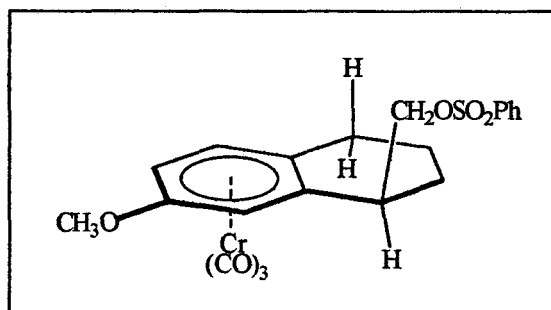
5,49 ppm : H₈ (d : J = 6,8 Hz) ; 5,11 ppm : H₇ (dd : J = 6,8 et 2,3 Hz) ; 4,98 ppm : H₅ (d : J = 2,3 Hz) ; 3,72 ppm : OCH₃ (s) ; 2,55 ppm : H₁ et H₄ (m) ; 1,78 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM m/e (%) :

298 : M⁺ (7,3) ; 242 : M⁺ - 2CO (7,0) ; 214 : M⁺ - 3CO (100) ; 162 : M⁺ - Cr(CO)₃ (19,4) ; 134 (22,6) ; 52 : Cr⁺ (85,4).

Analyse :

calculé pour C ₁₄ H ₁₄ O ₄ Cr (%) :	C : 56,88	H : 4,70
trouvé (%) :	56,39	4,83

trans-1-benzènesulfonylméthyl-7-méthoxytétralinetricarbonylchrome

M = 468.

Huile jaune.

Dans un ballon de 50 ml, on verse 0,5 g de **2f**, 380 ml de chlorure de benzènesulfonyle et 4 ml de pyridine sèche. On laisse sous agitation 1 h puis on hydrolyse avec de l'eau et de la glace. Le produit est extrait avec 5 x 10 ml d'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau et de la glace, une solution aqueuse d'HCl 0,1N, une solution de K₂CO₃ 10%, puis à nouveau à l'eau + glace. La phase étherée récupérée est séchée sur Na₂SO₄ anhydre. La composition du résidu est vérifiée sur plaque chromatographique, et on purifie le complexe sur colonne de gel de silice avec un mélange éluant : 90% hexane / 10% éther.

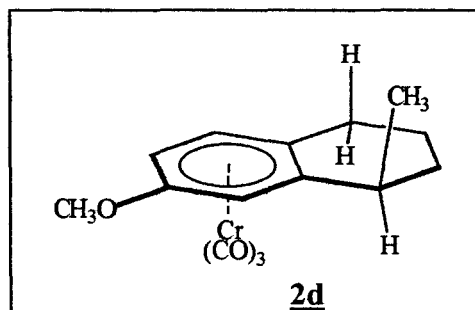
Rdt = 46%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,75 ppm : SO₂Ph (m) ; 5,48 ppm : H₅ (d : J = 5,9 Hz) ; 5,15 ppm : H₆ (t : J = 5,9 Hz) ; 5,01 ppm : H₈ (d : J = 5,9 Hz) ; 4,18 ppm : CH₂O (d : J = 5,9 Hz) ; 3,63 ppm : OCH₃ (s) ; 3,07 ppm : H₁ (m) ; 2,35 ppm : H₄ (m) ; 1,91 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM m/e (%) :

468 : M⁺ (0,3) ; 386 : M⁺ - 3CO (0,24) ; 334 : M⁺ - Cr(CO)₃ (0,7) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - HOSO₂Ph (98,4) ; 161 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OSO₂Ph (55,5) ; 115 (39,9) ; 91 (35,6) ; 77 (100) ; 52 : Cr⁺ (43,6).

7-méthoxy-trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome 2d

M = 312.

Cristaux jaunes : F = 105,5°C.

Dans un ballon de 50 ml, on place 0,25 g de trans-1-benzènesulfonylméthyl-7-méthoxytétralinetricarbonylchrome dans 10 ml de THF sec. Sous azote et sous agitation, on verse doucement 178 mg de LiAlH₄. La solution est portée à reflux pendant 6 h. On ajoute 2 ml de CH₃OH au mélange refroidi, puis de l'éther et de l'eau. On extrait avec 3 x 30 ml d'éther, les phases étherées sont lavées à l'eau et séchées sur Na₂SO₄. Après contrôle sur plaque chromatographique, le complexe **2d** est purifié sur colonne chromatographique de gel de silice à l'aide d'un mélange éluant : 90% hexane / 10% éther, puis 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 48%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,47 ppm : H₅ (d : J = 6,8 Hz) ; 5,11 ppm : H₆ (dd : J = 6,8 et 2,4 Hz) ; 5,08 ppm : H₈ (d : J = 2,4 Hz) ; 3,69 ppm : OCH₃ (s) ; 2,90 ppm : H₁ (m) ; 2,45 et 2,49 ppm : H₄ syn et anti (m) ; 2,01 - 1,45 ppm : H₂ et H₃ (m) ; 1,29 ppm : CH₃ (d : J = 7,3 Hz).

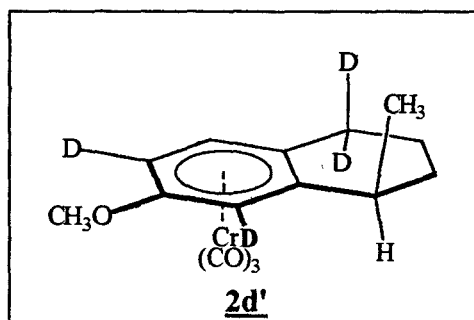
SM *m/e* (%) :

312 : M⁺ (1,5) ; 228 : M⁺ - 3CO (55,0) ; 176 : M⁺ - Cr(CO)₃ (8,9) ; 52 : Cr⁺ (100).

Analyse :

calculé pour C ₁₅ H ₁₆ O ₄ Cr (%) :	C : 57,69	H : 5,16
trouvé (%) :	57,08	5,30

4,4,6,8-tétradeutéro-7-méthoxy-trans-1-méthyltétralinetricarbonylchrome **2d'**



M = 316.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

62 mg de **2d**

67 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

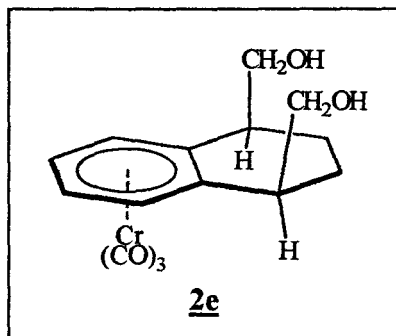
mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 32%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

5,42 ppm : H_5 (s) ; 3,69 ppm : OCH_3 (s) ; 2,89 ppm : H_1 (m) ; 2,49 et 2,45 ppm : 25% H_4 syn et anti (m) ; 2,01 - 1,45 ppm : H_2 et H_3 (m) ; 1,29 ppm : CH_3 (d : $J = 7,3$ Hz).

exo-1,4-dihydroxyméthyltétralinetricarbonylchrome 2e



$M = 328$.

Cristaux jaunes : $F = 116^\circ\text{C}$.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

328 mg de 2a

270 mg de tBuOK

70 mg de HCHO

durée de la réaction : 2 h

éluant : 100% éther.

Rdt = 70%.

RMN ^1H : ($\text{DMSO } D_6$)

5,83 et 5,63 ppm : Ph (m) ; 3,60 ppm : 1 CHO (dd : $J = 10,7$ et $6,6$ Hz) ; 3,59 ppm : 1 CHO (dd : $J = 10,7$ et $5,7$ Hz) ; 2,63 ppm : H_1 et H_4 (m) ; 1,70 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM m/e (%) :

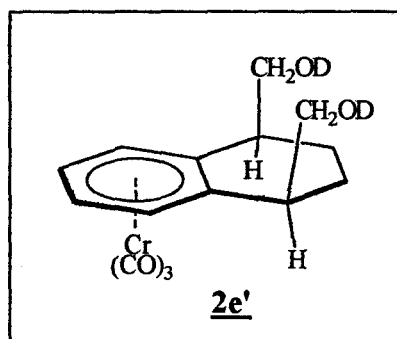
328 : M^+ (11,9) ; 244 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (45,2) ; 192 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (5,9) ; 182 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{HCHO} - \text{CH}_3\text{OH}$ (35,3) ; 181 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH} - ^*\text{CH}_2\text{OH}$ (11,8) ; 180 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{CH}_3\text{OH}$ (24,4) ; 162 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{HCHO}$ (53,5) ; 143 (100) ; 131 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{HCHO} - ^*\text{CH}_2\text{OH}$ (81,9) ; 128 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{CH}_3\text{OH}$ (93,0) ; 52 : Cr^+ (89,5).

Analyse :

calculé pour $C_{15}H_{16}O_5Cr$ (%) : C : 54,88 H : 4,88

trouvé (%) : 55,04 4,99

exo-1,4- dihydroxyméthyltétralinetricarbonylchrome 2e'



M = 330.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

100 mg de **2a**

137 mg de tBuOK

durée de la réaction : 15 minutes

éluant : 100% éther.

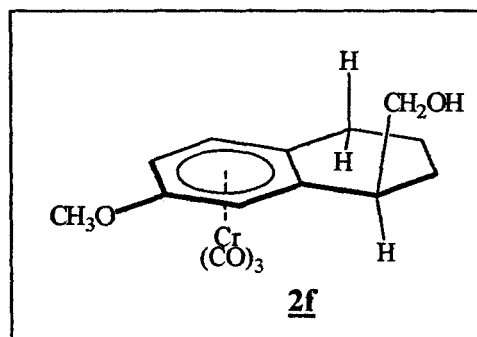
Rdt = 70%.

RMN 1H : (DMSO D_6)

5,83 et 5,63 ppm : Ph (m) ; 3,60 ppm : 1 CHO (dd : J = 10,7 et 6,6 Hz) ; 3,59 ppm :

1 CHO (dd : J = 10,7 et 5,7 Hz) ; 2,63 ppm : H_1 et H_4 (m) ; 1,70 ppm : H_2 et H_3 (m).

trans-1-hydroxyméthyl-7-méthoxytétralinetricarbonylchrome 2f



M = 328.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

298 mg de 6-méthoxytétralinetricarbonylchrome

125 mg de tBuOK

39 mg de HCHO

durée de réaction : 1 h

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 97%.

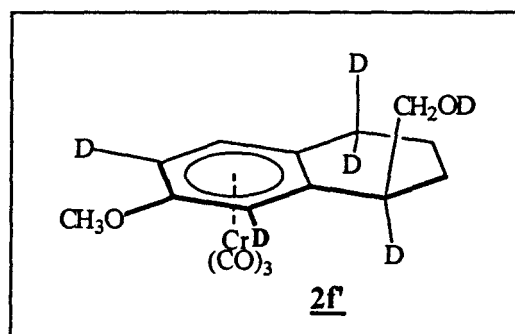
RMN ^1H : (CDCl_3)

5,51 ppm : H_5 (d : $J = 7,0$ Hz) ; 5,32 ppm : H_8 (d : $J = 2,4$ Hz) ; 5,13 ppm : H_6 (dd : $J = 7,0$ et $2,4$ Hz) ; 3,85 ppm : 1 CHO (dd : $J = 11,0$ et $6,1$ Hz) ; 3,76 ppm : 1 CHO (dd : $J = 11,0$ et $6,3$ Hz) ; 3,69 ppm : OCH_3 (s) ; 2,93 ppm : H_1 (m) ; 2,49 ppm : H_4 (m) ; 2,02 - 1,63 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM m/e (%) :

328 : M^+ (33,9) ; 272 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (3,3) ; 244 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (100) ; 226 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ (14,0) ; 192 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (23,5) ; 176 (66,5) ; 134 (25,6) ; 52 : Cr^+ (47,7).

1,4,4-tridéutéro- trans-1-hydroxyméthyl-7-méthoxytétralinetricarbonylchrome 2f'



$M = 331$.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

98 mg de 2e

67 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 97%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

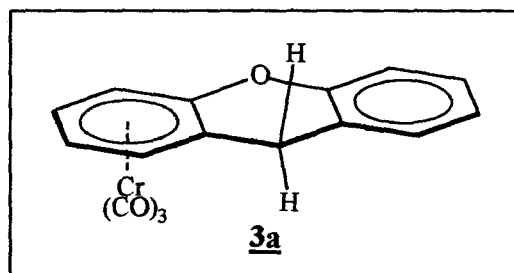
5,51 ppm : H_5 (s) ; 3,81 ppm : CH_2O (s) ; 3,69 ppm : OCH_3 (s) ; 2,49 ppm : 25% H_4 (m) ; 2,02 - 1,63 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM m/e (%) :

331 : M^+ (5,9) ; 247 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (53,1) ; 195 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (5,8) ; 164 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CH}_2\text{OH}$ (20,2) ; 52 : Cr^+ (100).

**ECHANGES HYDROGENE-DEUTERIUM BENZyliQUES SUR LES XANTHENE-
ET LES DIHYDROANTHRACENETRICARBONYLCHROME**

xanthènetricarbonylchrome 3a



M = 318.

Cristaux jaunes : F = 120°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

3,18 g de xanthène

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de la réaction : 44 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 52%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,23 - 7,01 ppm : Ph (m) ; 5,45 et 4,99 ppm : PhCr (m) ; 4,05 ppm : H₉ syn (d : J = 19,0 Hz) ; 3,75 ppm : H₉ anti (d : J = 19,0 Hz).

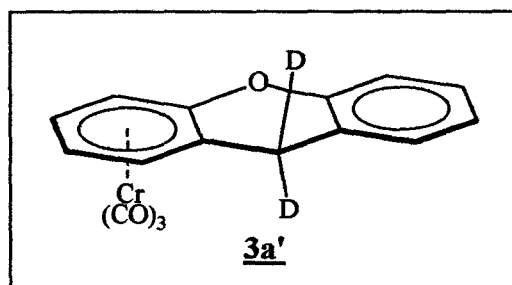
SM *m/e* (%) :

318 : M⁺ (17,4) ; 262 : M⁺ - 2CO (22,2) ; 234 : M⁺ - 3CO (69,9) ; 182 : M⁺ - Cr(CO)₃ (31,5) ; 52 : Cr⁺ (100).

Analyse :

calculé pour C ₁₆ H ₁₀ O ₄ Cr (%) :	C : 60,38	H : 3,14
trouvé (%) :	62,04	3,29

9,9-didéutéroanthrènetricarbonylchrome 3a'



M = 320.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

95 mg de **3a**

50 mg de tBuOK

durée de la réaction : 4 h.

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 97%.

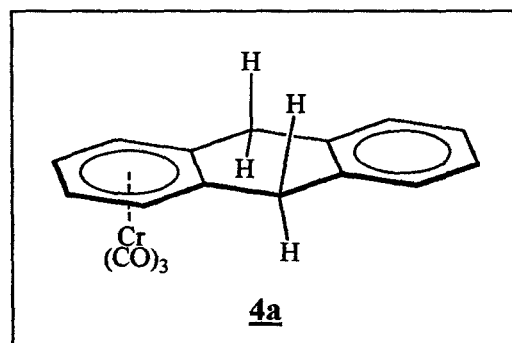
RMN ¹H : (CDCl₃)

7,20 ppm : Ph (s) ; 5,45 et 4,99 ppm : PhCr (m) ; 4,05 ppm : 15% H₉ syn (d : J = 19,0 Hz) ; 3,75 ppm : 15% H₉ anti (d : J = 19,0 Hz).

SM m/e (%) :

320 : M⁺ (10,8) ; 264 : M⁺ - 2CO (15,5) ; 236 : M⁺ - 3CO (80,6) ; 184 : M⁺ - Cr(CO)₃ (22,1) ; 52 : Cr⁺ (100).

9,10-dihydroanthrènetricarbonylchrome 4a



M = 316.

Cristaux jaunes : F = 92°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

3,16 g de 9,10-dihydroanthracène

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 43 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 50%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,85 - 7,68 ppm : Ph (m) ; 5,43 et 5,30 ppm : PhCr (m) ; 3,93 ppm : H₉ syn et H₁₀ syn (d : J = 16,6 Hz) ; 3,63 ppm : H₉ anti et H₁₀ anti (d : J = 16,6 Hz).

SM *m/e* (%) :

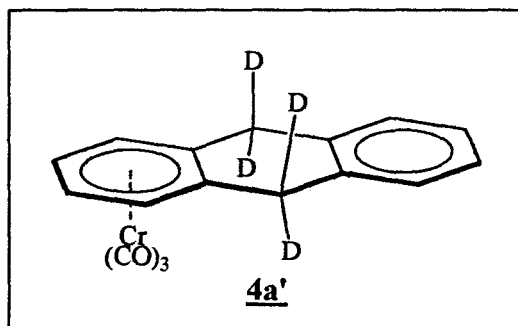
316 : M⁺ (37,9) ; 260 : M⁺ - 2CO (52,8) ; 232 : M⁺ - 3CO (100) ; 180 : M⁺ - Cr(CO)₃ (18,2) ; 52 : Cr⁺ (98,5).

Analyse :

calculé pour C₁₇H₁₂O₃Cr (%) : C : 64,56 H : 3,80

trouvé (%) : 64,74 3,84

9,9,10,10-tetradeutéroanthracènetricarbonylchrome 4a'



M = 320.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

95 mg de 4a

67 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

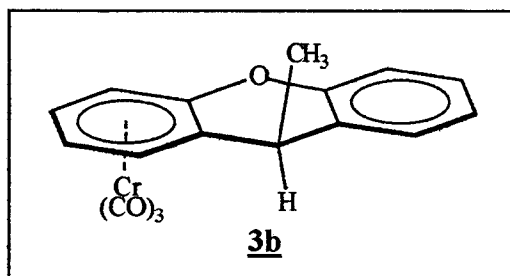
mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 97%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,85 - 7,68 ppm : Ph (m) ; 5,43 et 5,30 ppm : PhCr (m) ; 3,93 ppm : 2% H_9 syn et H_{10} syn (d : $J = 16,6$ Hz) ; 3,65 ppm : 1% H_9 anti et H_{10} anti (d : $J = 16,6$ Hz).

trans-9-méthylxanthènetricarbonylchrome 3b



$M = 332$.

Cristaux jaunes : $F = 141^\circ\text{C}$.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

100 mg de **3a**

40 mg de tBuOK

30 μl de CH_3I

durée de réaction : 10 min

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 92%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,28 - 6,97 ppm : Ph (m) ; 5,52 - 4,97 ppm : PhCr (m) ; 3,81 ppm : H syn (q : $J = 7,2$ Hz) ; 1,50 ppm : CH_3 (d : $J = 7,2$ Hz).

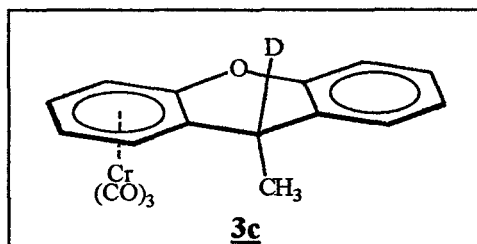
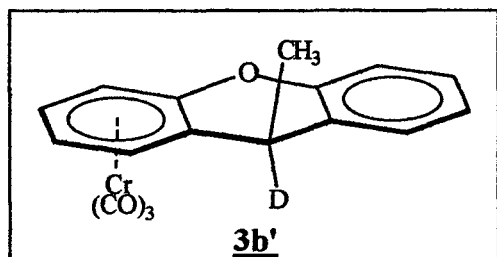
SM m/e (%) :

332 : M^+ (4,5) ; 248 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (38,1) ; 196 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (8,7) ; 181 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{CH}_3$ (31,3) ; 52 : Cr^+ (100).

Analyse :

calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cr}$ (%) :	C : 61,45	H : 3,61
trouvé (%) :	60,65	3,57

9-deutéro-9-méthylxanthènetricarbonylchrome trans et cis **3b'** et **3c**



M = 333.

Cristaux jaunes.

Mode opératoire n° 2, réactifs utilisés :

94 mg de **3b**

50 mg de tBuOK

durée de réaction : 4 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

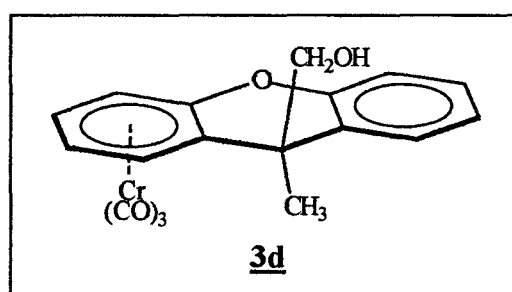
Rdt = 50% et 50%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,51 - 6,98 ppm : Ph (m) ; 5,68 - 4,65 ppm : PhCr (m) ; 1,72 ppm : CH₃ syn (s) ;

1,50 ppm : CH₃ anti (s).

trans-9-hydroxyméthyl-9-méthylxanthènetricarbonylchrome **3d**



M = 362.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

200 mg de **3b**

74 mg de tBuOK

20 mg de HCHO

durée de réaction : 35 min

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 40%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,25 ppm : Ph (m) ; 5,78 - 4,81 ppm : PhCr (m) ; 3,58 ppm : CH_2O (s) ; 1,75 ppm : CH_3 (s).

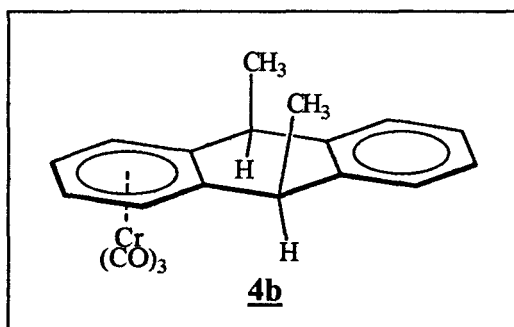
SM m/e (%) :

362 : M^+ (0,6) ; 278 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (3,2) ; 226 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (2,1) ; 195 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ (100) ; 52 : Cr^+ (28,8).

Analyse :

calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$ (%) :	C : 59,67	H : 3,89
trouvé (%) :	58,61	3,87

exo-9,10- diméthyl-9,10-dihydroanthracènetricarbonylchrome 4b



$M = 344$.

Cristaux jaunes : $F = 180^\circ\text{C}$.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

316 mg de **4a**

300 mg de tBuOK

500 μl de CH_3I

durée de réaction : 20 min

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 15%.

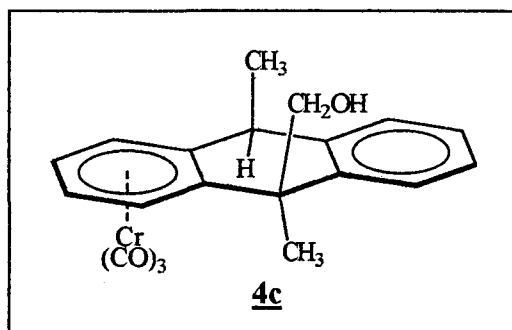
RMN ^1H : (CDCl_3)

7,25 ppm : Ph (m) ; 5,35 ppm : PhCr (m) ; 3,75 ppm : H_9 syn et H_{10} syn (q : J = 7,5 Hz) ; 1,56 ppm : CH_3 anti (d : J = 7,5 Hz).

SM m/e (%) :

344 : M^+ (8,4) ; 288 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (12,7) ; 260 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (84,3) ; 208 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (6,8) ; 193 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CH}_3$ (24,7) ; 178 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2^*\text{CH}_3$ (23,9) ; 52 : Cr^+ (100).

exo-9-hydroxyméthyl-endo-9,exo-10-diméthyl-9,10-dihydroanthracènetricarbonylchrome 4c



M = 374.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

150 mg de **4b**

147 mg de tBuOK

78 mg de HCHO

durée de réaction : 1 h

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 41%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,40 ppm : Ph (m) ; 5,48 ppm : PhCr (m) ; 3,85 ppm : H_{10} syn (q : J = 7,5 Hz) ; 3,62 ppm : CH_2O (s) ; 1,77 ppm : CH_3 syn (s) ; 1,57 ppm : CH_3 anti (d : J = 7,5 Hz).

SM m/e (%) :

374 : M^+ (6,8) ; 318 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (2,4) ; 290 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (42,6) ; 238 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (0,4) ; 207 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CH}_2\text{OH}$ (100) ; 52 : Cr^+ (81,2).

CHAPITRE II :

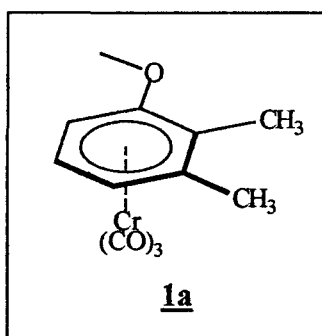
**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE
BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO PAR RAPPORT A UN
SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR OU ATTRACTEUR**

ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE EN POSITIONS BENZyliQUES META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN SUBSTITUANT ELECTRODONNEUR

I- CONDENSATION SUR LES 2,3-DIMETHYLBENZENETRICARBONYLCHROME
SUBSTITUES EN POSITION 1

I-A 2,3-DIMETHYLANISOLETRICARBONYLCHROME 1a

2,3-diméthylanisoletricarbonylchrome 1a



M = 272.

Cristaux jaunes : F = 96°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,72 g de 2,3-diméthylanisole

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 64 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 63%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,41 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,02 et 4,86 ppm : H₄ et H₆ (2d : J = 6,5 Hz) ;

3,76 ppm : OCH₃ (s) ; 2,28 ppm : CH₃ méta (s) ; 2,14 ppm : CH₃ ortho (s).

SM m/e (%) :

272 : M⁺ (8,6) ; 216 : M⁺ - 2CO (6,2) ; 188 : M⁺ - 3CO (63,2) ; 173 : M⁺ - 3CO - ^{*}CH₃ (10,7) ; 136 : M⁺ - Cr(CO)₃ (6,1) ; 121 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₃ (4,6) ; 52 : Cr⁺ (100).

I-A-1 Condensation sur le formaldéhyde

La réaction générant les complexes **1b** à **1e** a été menée selon le mode opératoire

n° 3. Réactifs utilisés :

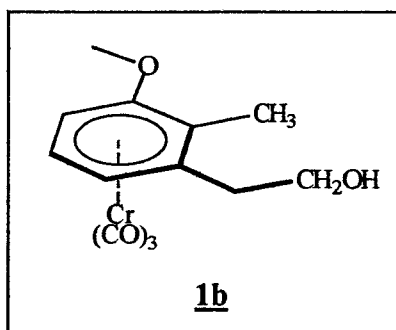
272 mg de **1a**

135 mg de tBuOK

36 mg de HCHO

durée de réaction : 2 h.

2-(3-méthoxy-2-méthylphényltricarboxylchrome)éthanol **1b**



M = 302.

Huile jaune.

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 16% (19%).

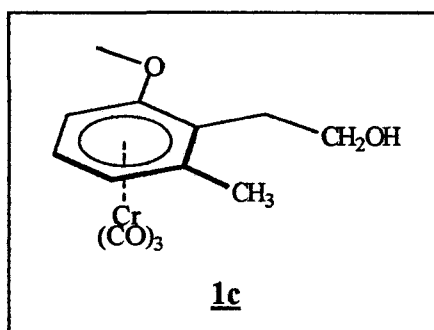
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,45 ppm : H₅ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,07 et 4,94 ppm : H₄ et H₆ (d : J = 6,6 Hz) ; 3,90 ppm : CH₂O (m) ; 3,75 ppm : OCH₃ (s) ; 2,98 ppm : 1 CH méta (td : J = 8,5 et 6,5 Hz) ; 2,63 ppm : 1 CH méta (td : J = 14,5 et 6,5 Hz) ; 2,17 ppm : CH₃ ortho (s).

SM *m/e* (%) :

302 : M⁺ (3,4) ; 274 : M⁺ - CO (0,1) ; 246 : M⁺ - 2CO (0,7) ; 218 : M⁺ - 3CO (28,3) ; 166 : M⁺ - Cr(CO)₃ (2,8) ; 52 : Cr⁺ (100).

2-(2-méthoxy-6-méthylphényltricarbonylchrome)éthanol **1c**



M = 302.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 4% (5%).

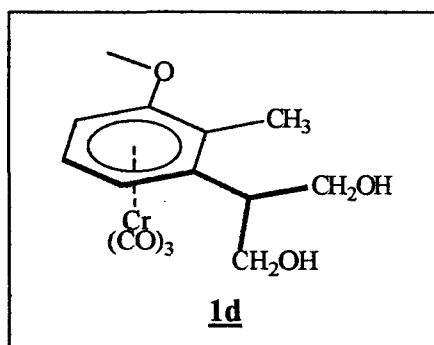
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,84 ppm : H₅ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,00 ppm : H₄ (d : J = 6,9 Hz) ; 4,81 ppm : H₆ (d : J = 6,3 Hz) ; 3,82 ppm : CH₂O (m) ; 3,76 ppm : OCH₃ (s) ; 2,89 ppm : 1 CH ortho (m) ; 2,71 ppm : 1 CH ortho (m) ; 2,32 ppm : CH₃ méta (s).

SM *m/e* (%) :

302 : M⁺ (14,3) ; 246 : M⁺ - 2CO (2,8) ; 218 : M⁺ - 3CO (100) ; 200 : M⁺ - 3CO - H₂O (23,8) ; 166 : M⁺ - Cr(CO)₃ (20,9) ; 135 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH (22,3) ; 105 (24,4) ; 52 : Cr⁺ (93,0).

2-(3-méthoxy-2-méthylphényltricarbonylchrome)propane-1,3-diol **1d**



M = 332.

Huile jaune.

Éluant : 100% éther.

Rdt = 31% (36%).

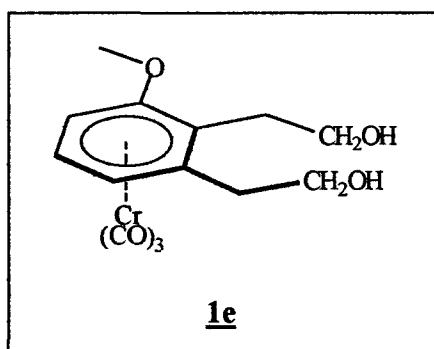
RMN ^1H : (CDCl_3)

5,42 ppm : H_5 (t : $J = 6,7$ Hz) ; 5,23 et 5,17 ppm : H_4 et H_6 (2d : $J = 6,7$ Hz) ; 4,25 ppm : 1 CHO (dd : $J = 3,8$ et 10,6 Hz) ; 4,14 ppm : 1 CHO (dd : $J = 6,1$ et 10,6 Hz) ; 4,01 ppm : 1 CHO (dd : $J = 3,7$ et 10,7 Hz) ; 3,86 ppm : 1 CHO (dd : $J = 6,4$ et 10,7 Hz) ; 3,79 ppm : OCH_3 (s) ; 3,09 ppm : CH méta (m) ; 2,18 ppm : CH_3 ortho (s).

SM m/e (%) :

332 : M^+ (2,9) ; 276 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (1,4) ; 248 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (20,9) ; 196 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (99,9) ; 165 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CH}_2\text{OH}$ (33,3) ; 148 (100) ; 105 (78,7) ; 52 : Cr^+ (50,9).

2-[3-méthoxy-2-(2-hydroxyéthyl)phényltricarboxylchrome]éthanol **1e**



$M = 332$.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 11% (12%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

5,55 ppm : H_5 (t : 6,6 Hz) ; 5,05 : H_4 (d : $J = 6,8$ Hz) ; 4,90 ppm : H_6 (d : $J = 6,4$ Hz) ; 3,99 - 3,79 ppm : 2 CH_2O (m) ; 3,75 ppm : OCH_3 (s) ; 3,05 - 2,86 ppm : CH_2 méta (m) ; 2,79 - 2,64 ppm : CH_2 ortho (m).

SM m/e (%) :

332 : M^+ (0,2) ; 276 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (0,8) ; 248 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (7,4) ; 196 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (2,4) ; 52 : Cr^+ (100).

I-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde

La réaction générant les complexes **1f** et **1g** a été menée selon le mode opératoire

n° 3. Réactifs utilisés :

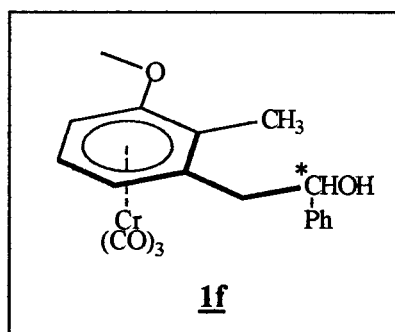
272 mg de **1a**

135 mg de tBuOK

140 μ l de PhCHO

durée de réaction : 2 h.

2-(3-méthoxy-2-méthylphényltricarboxylchrome)-1-phényléthanol **1f**



M = 378.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

RMN ^1H : (CDCl_3)

1er diastéréoisomère :

7,32 ppm : Ph (m) ; 5,35 ppm : H_5 (t ; J = 4,6 Hz) ; 5,04 et 4,81 ppm : H_4 et H_6 (d ; J = 4,6 Hz) ; 4,95 ppm : CHO (m) ; 3,74 ppm : OCH_3 (s) ; 3,15 ppm : 1 H_3 (m) ; 2,75 ppm : 1 H_3 (m) ; 2,08 ppm : CH_3 ortho (s).

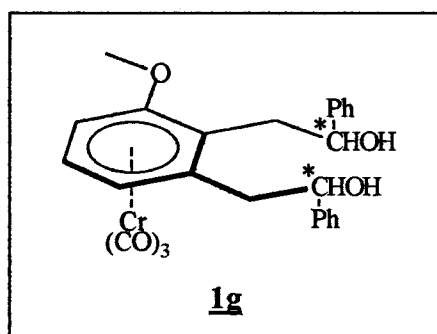
2ème diastéréoisomère :

7,35 ppm : Ph (m) ; 5,43 ppm : H_5 (t) ; 5,07 et 4,93 ppm : H_4 et H_6 (d ; J = 6,5 Hz) ; 4,84 ppm : CHO (m) ; 3,74 ppm : OCH_3 (s) ; 3,08 ppm : 1 H_3 (dd ; J = 3,4 et 12,0 Hz) ; 2,73 ppm : 1 H_3 (dd ; J = 9,1 et 12,0 Hz) ; 2,07 ppm : CH_3 ortho (s).

SM *m/e* (%) :

378 : M^+ (4,2) ; 322 : $M^+ - 2CO$ (0,4) ; 294 : $M^+ - 3CO$ (26,4) ; 276 : $M^+ - 3CO - H_2O$ (7,4) ; 242 : $M^+ - Cr(CO)_3$ (8,6) ; 224 : $M^+ - Cr(CO)_3 - H_2O$ (23,4) ; 136 : $M^+ - Cr(CO)_3 - PhCHO$ (95,4) ; 135 : $M^+ - Cr(CO)_3 - ^*CHOHPh$ (55,1) ; 107 : ^+CHOHPh (35,5) ; 105 (31,1) ; 77 (69,7) ; 52 : Cr^+ (100).

2-[2-(2-hydroxy-2-phényléthyl)-3-méthoxyphényltricarbonylchrome]-1-phényléthanol **1g**



M = 484.

Cristaux jaunes.

Eluant : 100% éther.

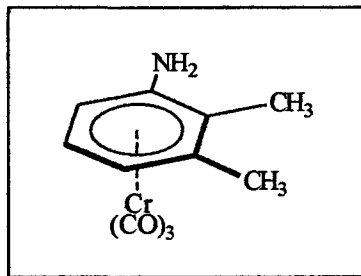
Rdt = 12% (31%).

RMN 1H : ($CDCl_3$)

7,42 ppm : 2 Ph (m) ; 5,34 - 4,88 ppm : PhCr (m) ; 5,02 ppm : 2 CHO (m) ; 3,80 ppm : OCH_3 (s) ; 3,09 et 2,80 ppm : CH_2 méta et ortho (m).

SM *m/e* (%) :

484 : M^+ (0,2) ; 428 : $M^+ - 2CO$ (0,5) ; 400 : $M^+ - 3CO$ (28,1) ; 348 : $M^+ - Cr(CO)_3$ (0,5) ; 242 : $M^+ - Cr(CO)_3 - PhCHO$ (5,1) ; 136 : $M^+ - Cr(CO)_3 - 2PhCHO$ (39,1) ; 105 (46,5) ; 77 (100) ; 52 : Cr^+ (43,1).

I-B 2,3-DIMETHYL-1-(N,N-DIMETHYLAMINO)BENZENETRICARBONYLCHROME 2a2,3-diméthylanilinetricarbonylchrome

M = 257.

Cristaux jaunes : F = 160°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,57 g de 2,3-diméthylaniline

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 48 h

mélange éluant : 50% hexane / 50% éther.

Rdt = 95%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5.43 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 4.89 ppm : H₆ (d : J = 6,7 Hz) ; 4.79 ppm : H₄ (d : J = 6,3 Hz) ; 3,60 ppm : NH₂ (m) ; 2,30 ppm : CH₃ méta (s) ; 2,08 ppm : CH₃ ortho (s).

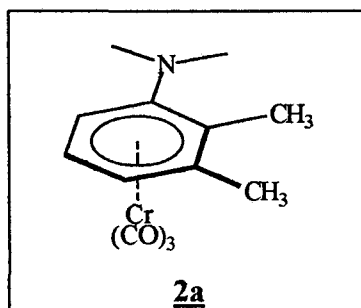
SM m/e (%) :

257 : M⁺ (11,9) ; 201 : M⁺ - 2CO (15,9) ; 173 : M⁺ - 3CO (100) ; 121 : M⁺ - Cr(CO)₃ (5,7) ; 52 : Cr⁺ (95,2).

Analyse :

calculé pour C₁₁H₁₁NO₃Cr (%) : C : 51,36 H : 4,28

trouvé (%) : 51,85 4,58

2,3-diméthyl-1-(N,N-diméthylamino)benzènetricarbonylchrome 2a

M = 285.

Cristaux jaunes : F = 95°C.

Mode opératoire n° 4, réactifs utilisés :

1 g de 2,3-diméthylanilinetricarbonylchrome

288 mg de NaH (2,5 équivalents)

600 µl de CH₃I (2,5 équivalents)

durée de réaction : 30 minutes

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 100%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,34 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,08 ppm : H₆ (d : J = 6,8 Hz) ; 5,03 ppm : H₄ (d : J = 6,3 Hz) ; 2,67 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,25 ppm : CH₃ méta (s) ; 2,23 ppm : CH₃ ortho (s).

SM *m/e* (%) :

285 : M⁺ (13,2) ; 229 : M⁺ - 2CO (10,5) ; 201 : M⁺ - 3CO (100) ; 149 : M⁺ - Cr(CO)₃ (13,5) ; 52 : Cr⁺ (96,2).

Analyse :

calculé pour C₁₃H₁₅NO₃Cr (%) : C : 54,74 H : 5,26

trouvé (%) : 54,84 5,14

I-B-1 Condensation sur le formaldéhyde

La réaction générant les complexes 2b à 2g a été menée selon le mode opératoire n° 3. Réactifs utilisés :

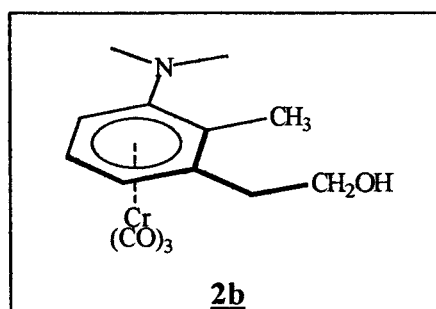
285 mg de 2a

135 mg de tBuOK

36 mg de HCHO

durée de réaction : 2 h.

2-[2-méthyl-3-(N,N-diméthylamino)phényltricarbonylchrome]éthanol 2b



M = 315.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 30% (45%).

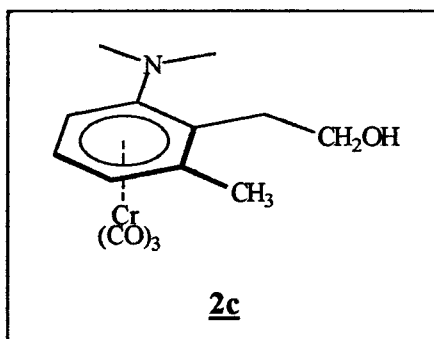
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,38 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,29 et 5,07 ppm: H₆ et H₄ (d : J = 6,5 Hz) ; 3,91 et 3,80 ppm : CH₂O (m) ; 2,99 et 2,80 ppm : cH₂ méta (m) ; 2,72 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,25 ppm : CH₃ ortho (s).

SM *m/e* (%) :

315 : M⁺ (4,6) ; 259 : M⁺ - 2CO (2,4) ; 231 : M⁺ - 3CO (20,4) ; 179 : M⁺ - Cr(CO)₃ (31,4) ; 57 (100) ; 55 (75,3) ; 52 : Cr⁺ (89,3).

2-[6-méthyl-2-(N,N-diméthylamino)phényltricarbonylchrome]éthanol **2c**



M = 315.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 5% (7%).

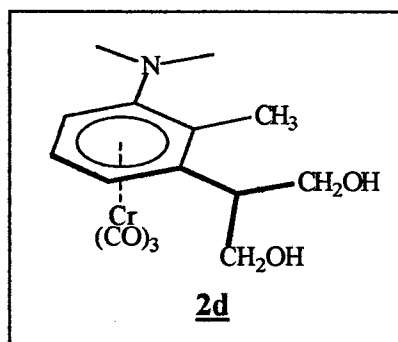
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,35 ppm : H₅ (t : J = 6,0 Hz) ; 5,14 ppm : H₄ et H₆ (2d : J = 6,0 Hz) ; 3,92 - 3,79 ppm : CH₂O (m) ; 3,00 - 2,78 ppm : CH₂ ortho (m) ; 2,66 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,28 ppm : CH₃ méta (s).

SM *m/e* (%) :

315 : M⁺ (2,7) ; 259 : M⁺ - 2CO (4,1) ; 231 : M⁺ - 3CO (34,8) ; 179 : M⁺ - Cr(CO)₃ (53,1) ; 162 : M⁺ - Cr(CO)₃ - *OH (100) ; 52 : Cr⁺ (70,1).

2-[2-méthyl-3-(N,N-diméthylamino)phényltricarbonylchrome]propane-1,3-diol 2d



M = 345.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 11% (16%).

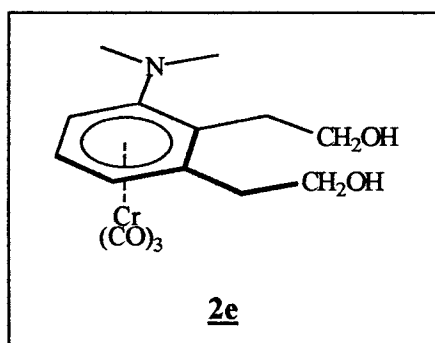
RMN ¹H : (CDCl₃)

5,40 ppm : H₄ et H₆ (m) ; 5,23 ppm : H₅ (t : J = 6,6 Hz) ; 4,18 - 3,84 ppm : 2 CH₂O (m) ; 3,03 ppm : CH méta (m) ; 2,66 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,30 ppm : CH₃ ortho (s).

SM m/e (%) :

345 : M⁺ (2,5) ; 261 : M⁺ - 3CO (13,1) ; 209 : M⁺ - Cr(CO)₃ (37,2) ; 192 : M⁺ - Cr(CO)₃ - *OH (23,7) ; 178 : M⁺ - Cr(CO)₃ - *OH - H₂O (95,5) ; 57 (100) ; 52 : Cr⁺ (71,9).

2-[2-(2-hydroxyéthyl)-3-(N,N-diméthylamino)phényltricarbonylchrome]éthanol 2e



M = 345.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 8% (11%).

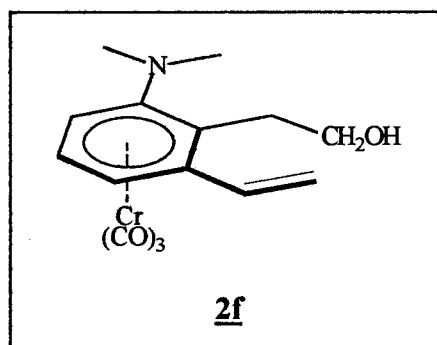
RMN ^1H : (CDCl_3)

5,39 - 5,28 ppm : H_4 , H_5 et H_6 (m) ; 3,96 - 3,84 ppm : 2 CH_2O (m) ; 3,08 - 2,60 ppm : CH_2 méta et ortho (m) ; 2,71 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s).

SM m/e (%) :

345 : M^+ (0,9) ; 261 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (3,7) ; 209 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (11,1) ; 192 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{OH}$ (37,1) ; 178 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (36,3) ; 52 : Cr^+ (100).

2-[2-(*N,N*-diméthylamino)-6-vinylphényltricarboxylchrome]éthanol 2f



$M = 327$.

Huile orangée.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

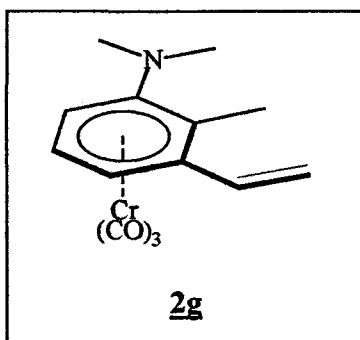
Rdt = 5% (8%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

6,67 ppm : H gem (dd : J trans = 17,2 Hz et J cis = 9,4 Hz) ; 5,64 ppm : H trans (d : J gem = 17,2 Hz) ; 5,46 - 5,32 ppm : H_4 , H_5 et H_6 (m) ; 5,40 ppm : H cis (d : J = 9,4 Hz) ; 3,90 ppm : 1 CHO (m) ; 3,78 ppm : 1 CHO (m) ; 2,71 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) ; 3,14 ppm : 1 H_2 (m) ; 2,88 ppm : 1 H_2 (m).

SM m/e (%) :

327 : M^+ (9,2) ; 299 : $\text{M}^+ - \text{CO}$ (1,1) ; 271 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (5,5) ; 243 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (52,7) ; 191 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (12,5) ; 149 (100) ; 52 : Cr^+ (69,0).

2-méthyl-3-(N,N-diméthylamino)styrènetricarbonylchrome **2g**

M = 297.

Huile orangée.

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 5% (6%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

6,66 ppm : H gem (dd : J trans = 17,3 Hz et J cis = 11,0 Hz) ; 5,66 ppm : H cis (d : J gem = 17,3 Hz) ; 5,43 ppm : H trans (d : J = 11,0 Hz) ; 5,36 et 5,20 ppm : H₄ et H₆ (d : J = 6,3 Hz) ; 5,35 ppm : H₅ (t : J = 6,32 Hz) ; 2,65 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,30 ppm : CH₃ ortho (s).

SM m/e (%) :

297 : M⁺ (4,1) ; 241 : M⁺ - 2CO (4,2) ; 213 : M⁺ - 3CO (27,5) ; 161 : M⁺ - Cr(CO)₃ (14,0) ; 91 (100) ; 52 : Cr⁺ (44,4).

I-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde

La réaction générant les complexes **2h** et **2i** a été menée selon le mode opératoire

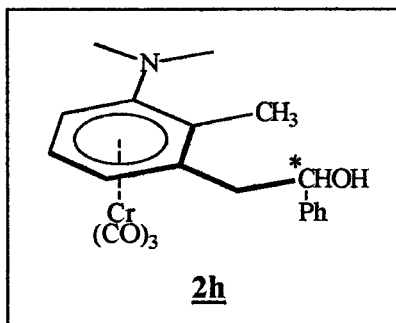
n° 3. Réactifs utilisés :

272 mg de **2a**

135 mg de tBuOK

140 μl de PhCHO

durée de réaction : 2 h.

2-[2-méthyl-3-(N,N-diméthylamino)phényltricarbonylchrome]-1-phényléthanol 2h

M = 391.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 17% (20%) et 14% (16%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

1^{er} diastéréoisomère :

7,37 - 7,26 ppm : Ph (m) ; 5,31 ppm : H₅ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,10 ppm : H₆ et H₄ (2d : J = 6,8 et 6,2 Hz) ; 4,99 ppm : CHO (dd : J = 4,7 et 7,2 Hz) ; 3,07 ppm : 1 CH méta (dd : J = 14,5 et 7,2 Hz) ; 2,77 ppm : 1 CH méta (dd : J = 14,5 et 4,7 Hz) ; 2,60 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,04 ppm : OCH₃ (s).

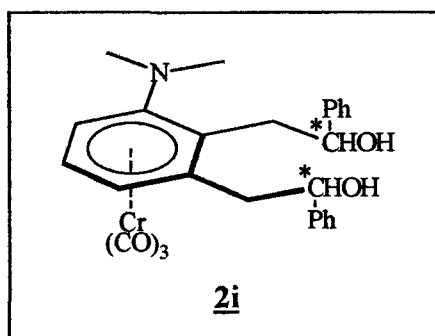
2^{ème} diastéréoisomère :

7,37 - 7,26 ppm : Ph (m) ; 5,37 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,11 ppm : H₆ et H₄ (2d : J = 6,1 et 6,1 Hz) ; 4,80 ppm : CHO (dd : J = 4,6 et 8,4 Hz) ; 3,02 ppm : 1 CH méta (dd : J = 14,0 et 4,6 Hz) ; 2,76 ppm : 1 CH méta (dd : J = 14,0 et 8,4 Hz) ; 2,60 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,05 ppm : OCH₃ (s).

SM *m/e* (%) :

391 : M⁺ (7,0) ; 307 : M⁺ - 3CO (71,0) ; 255 : M⁺ - Cr(CO)₃ (12,0) ; M⁺ - Cr(CO)₃ - *OH (4) ; 149 : M⁺ - Cr(CO)₃ - PhCHO (33,0) ; 52 : Cr⁺ (100).

2-[2-(2-hydroxy-2-phényléthyl)-3-(N,N-diméthylamino)phényltricarboxylchrome]-
1-phényléthanol 2i



M = 497.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 5% (7%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,46 ppm : 2Ph (m) ; 5,50 et 5,35 ppm : H_6 et H_4 (2d : J = 6,5 Hz) ; 5,39ppm : H_5 (t : J = 6,5 Hz) ; 5,13 ppm : CHO méta (dd : J = 9,4 et 1,7 Hz) ; 4,90 ppm : CHO ortho (dd : J = 3,0 et 9,4 Hz) ; 3,17 ppm : 1 CH méta (dd : J = 1,7 et 14,8 Hz) ; 3,07 ppm : 1 CH ortho (dd : J = 9,4 et 14,0 Hz) ; 2,90 ppm : 1 CH méta (dd : J = 9,4 et 14,8 Hz) ; 2,70 ppm : 1 CH ortho (dd : J = 3,0 et 14,0 Hz) ; 2,76 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s).

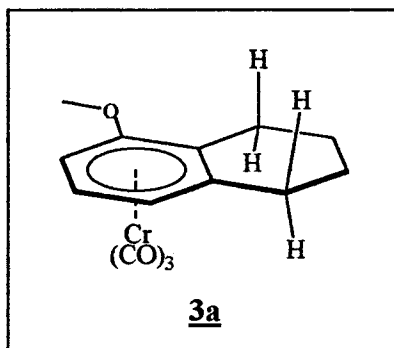
SM *m/e* (%) :

413 : M^+ (1,6) ; 361 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (12,8) ; 255 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{PhCHO}$ (75,9) ; 254 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CHOHPh}$ (100) ; 236 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{CHOHPh} - \text{H}_2\text{O}$ (57,8) ; 149 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{PhCHO}$ (54,4) ; 148 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{PhCHO} - ^*\text{CHOHPh}$ (45,3) ; 146 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{PhCH}_2\text{OH} - ^*\text{CHOHPh}$ (79,4) ; 105 (48,7) ; 52 : Cr^+ (13,6).

II-CONDENSATION SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME SUBSTITUEES
EN POSITION 5

II-A 5-METHOXYTETRALINETRICARBONYLCHROME 3a

5-méthoxytétralinetricarbonylchrome 3a



M = 298.

Cristaux jaunes : F = 110,5°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,98 g de 5-méthoxytétraline

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 48 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 69%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,41 ppm : H₇ (t : J = 6,6 Hz) ; 4,99 ppm : H₈ (d : J = 6,6 Hz) ; 4,82 ppm : H₆ (d : J = 6,4 Hz) ; 3,73 ppm : OCH₃ (s) ; 2,80 - 2,53 ppm : H₁ et H₄ (m) ; 1,90 - 1,69 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

298 : M⁺ (9,5) ; 242 : M⁺ - 2CO (7,4) ; 214 : M⁺ - 3CO (100) ; 162 : M⁺ - Cr(CO)₃ (7,3) ; 52 : Cr⁺ (39,9).

Analyse :

calculé pour C ₁₄ H ₁₄ O ₄ Cr (%) :	C : 56,38	H : 4,70
trouvé (%) :	56,30	4,74

II-A-1 Condensation sur le formaldéhyde

La réaction générant les complexes **3b** et **3c** a été menée selon le mode opératoire

n° 3. Réactifs utilisés :

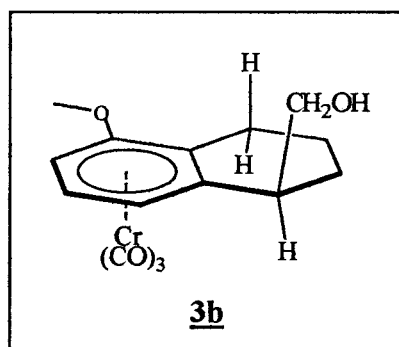
298 mg de **3a**

135 mg (1,2 équivalent) ou 200 mg (1,5 équivalent) de tBuOK

36 mg (1 équivalent) ou 100 mg (3 équivalents) de HCHO

durée de réaction : 2 h.

trans-1-hydroxyméthyl-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3b**



M = 328.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

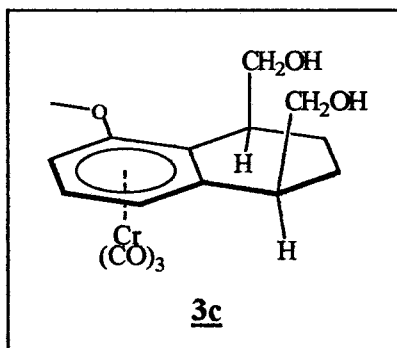
Rdt = 1 tBuOK / 1 HCHO : 20% (24%) ; 1,5 tBuOK / 3 HCHO : 20% (20%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,45 ppm : H₇ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,10 ppm : H₈ (d : J = 6,4 Hz) ; 5,02 ppm : H₆ (d : J = 6,6 Hz) ; 3,80 ppm : 1 CHO (dd : J = 6,3 et 10,5 Hz) ; 3,72 ppm : 1 CHO (dd : J = 5,7 et 10,5 Hz) ; 3,72 ppm : OCH₃ (s) ; 2,95 ppm : H₁ (m) ; 2,71 ppm : H₄ syn (m) ; 2,54 ppm : H₄ anti (m) ; 1,99 - 1,67 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

328 : M⁺ (14,8) ; 244 : M⁺ - 3CO (32,2) ; 192 : M⁺ - Cr(CO)₃ (15,3) ; 161 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH (100) ; 52 : Cr⁺ (75,3).

exo-1,4-dihydroxyméthyl-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome 3c

M = 358.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 0% : 1 tBuOK / 1 HCHO ; 57% (57%) : 1,5 tBuOK / 3 HCHO.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,74 ppm : H₇ (t : J = 6,7 Hz) ; 5,41 ppm : H₈ et H₆ (2d : J = 6,7 Hz) ; 3,93 - 3,60 ppm : 2 CH₂O (m) ; 3,77 ppm : OCH₃ (s) ; 3,12 ppm : H₁ (m) ; 2,98 ppm : H₄ (m) ; 2,23 - 1,67 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

358 : M⁺ (23,3) ; 274 : M⁺ - 3CO (94,3) ; 222 : M⁺ - Cr(CO)₃ (10,6) ; 192 : M⁺ - Cr(CO)₃ - HCHO (27,1) ; 173 (67,2) ; 161 : M⁺ - Cr(CO)₃ - HCHO - ^{*}CH₂OH (74,9) ; 158 : M⁺ - Cr(CO)₃ - 2CH₃OH (54,6) ; 115 (100) ; 52 : Cr⁺ (52,4).

Analyse :

calculé pour C ₁₆ H ₁₈ O ₅ Cr (%) :	C : 53,63	H : 5,03
trouvé (%) :	54,19	5,20

II-A-2 Condensation sur le benzaldéhyde

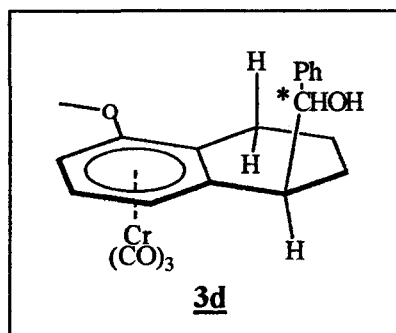
La réaction générant les complexes **3d** et **3e** a été menée selon le mode opératoire n° 3. Réactifs utilisés :

298 mg de **3a**

135 mg (1,2 équivalent) ou 200 mg (1,5 équivalent) de tBuOK

150 µl (1,5 équivalent) ou 750 µl (5 équivalents) de PhCHO

durée de réaction : 2 h.

trans-1-(1-hydroxybenzyl)-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3d**

M = 404.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

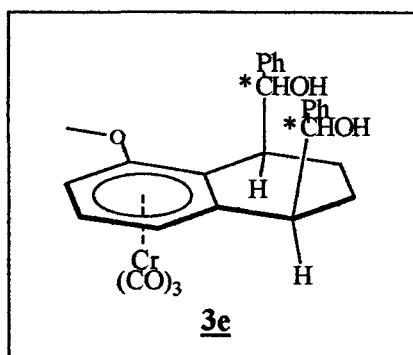
Rdt = 1,2 tBuOK / 1,5 PhCHO : 10% (27%) et 7% (19%) ; 1,5 tBuOK / 5 PhCHO : 11% (13%) et 13% (16%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

5,29 ppm : H_7 (t : J = 6,4 Hz) ; 5,04 ppm : CHO (d : J = 5,0 Hz) ; 4,97 et 4,71 ppm : H_6 et H_8 (2d : J = 6,7 et 6,3 Hz) ; 3,70 ppm : OCH_3 (s) ; 3,05 ppm : H_1 syn (m) ; 2,70 ppm : H_4 syn (m) ; 2,46 ppm : H_4 (m) ; 1,89 - 1,52 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM m/e (%) :

404 : M^+ (9,3) ; 320 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (70,4) ; 268 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (0,6) ; 214 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{PhCHO}$ (10,3) ; 162 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{PhCHO}$ (53,8) ; 106 (70,4) ; 77 (100) ; 52 : Cr^+ (34,2).

exo-1,4-di(1-hydroxybenzyl)-5-méthoxytétralinetricarbonylchrome **3e**

M = 510.

Huile jaune.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 1,2 tBuOK / 1,5 PhCHO : 0% ; 1,5 tBuOK / 5 PhCHO : 20% (24%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

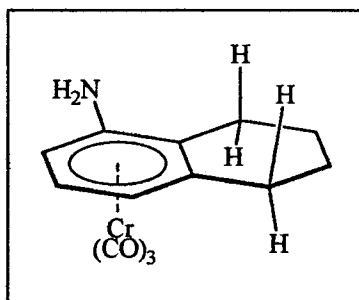
7,32 ppm : 2 Ph (m) ; 5,54 ppm : H_7 (t : J = 6,6 Hz) ; 5,41 et 5,20 ppm : 2 CHO (2d : J = 3,4 et 3,6 Hz) ; 5,12 ppm : H_8 (d : J = 6,5 Hz) ; 5,04 ppm : H_6 (d : J = 6,5 Hz) ; 3,75 ppm : OCH_3 (s) ; 3,33 - 3,25 ppm : H_1 et H_4 (m) ; 2,01 - 1,13 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM *m/e* (%) :

510 : M^+ (1,2) ; 426 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (13,8) ; 162 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{PhCHO}$ (12,6) ; 106 (40,4) ; 105 (47,0) ; 77 (100) ; 52 : Cr^+ (42,2).

II-B 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINETRICARBONYLCHROME 4a

5-aminotétralinetricarbonylchrome



M = 283.

Cristaux jaunes : F = 143°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,83 g de 5-aminotétraline

2,64 g de $\text{Cr}(\text{CO})_6$

durée de réaction : 63 h

mélange éluant : 50% hexane / 50% éther.

Rdt = 74%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

5,44 ppm : H_7 (t : J = 6,5 Hz) ; 4,87 ppm : H_8 (d : J = 6,6 Hz) ; 4,76 ppm : H_6 (d : J = 6,4 Hz) ; 2,74 et 2,47 ppm : H_1 et H_4 (m) ; 1,96 - 1,70 ppm : H_2 et H_3 (m).

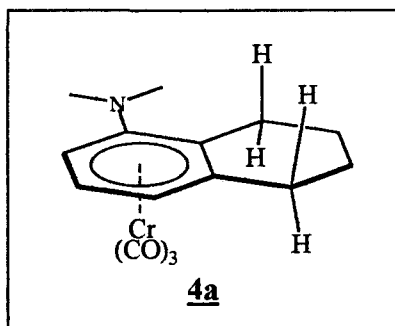
SM m/e (%) :

283 : M^+ (10,14) ; 227 : $M^+ - 2CO$ (11,0) ; 199 : $M^+ - 3CO$ (100) ; 147 : $M^+ - Cr(CO)_3$ (8,7) ; 52 : Cr^+ (80,9).

Analyse :

calculé pour $C_{13}H_{15}NO_3Cr$ (%) :	C : 55,12	H : 4,59
trouvé (%) :	55,38	4,62

5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4a



$M = 311$.

Cristaux jaunes : $F = 110^\circ C$.

Mode opératoire n° 4, réactifs utilisés :

1,5 g de 5-aminotétralinetricarbonylchrome

420 mg de NaH (2,5 équivalents)

900 μl de CH_3I (2,5 équivalents)

durée de réaction : 30 minutes

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 99%.

RMN 1H : ($CDCl_3$)

5,36 ppm : H_7 (t : $J = 6,5$ Hz) ; 5,08 ppm : H_8 (d : $J = 6,7$ Hz) ; 4,97 ppm : H_6 (d : $J = 6,4$ Hz) ; 2,86 ppm : H_4 syn (m) ; 2,80 - 2,69 ppm : H_1 syn et H_4 anti (m) ; 2,49 ppm : H_1 anti (m) ; 2,67 ppm : $N(CH_3)_2$ (s) ; 1,97 - 1,57 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM m/e (%) :

311 : M^+ (11,6) ; 255 : $M^+ - 2CO$ (12,6) ; 227 : $M^+ - 3CO$ (100) ; 52 : Cr^+ (71,4).

Analyse :

calculé pour $C_{15}H_{17}NO_3Cr$ (%) :	C : 57,88	H : 5,47
trouvé (%) :	57,84	5,35

II-B-1 Condensation sur le formaldéhyde

La réaction générant les complexes **4b** et **4c** a été menée selon le mode opératoire

n° 3. Réactifs utilisés :

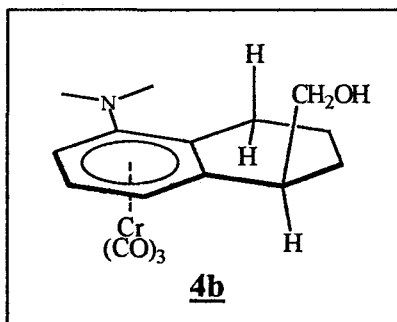
298 mg de **4a**

135 mg (1,2 équivalent) ou 200 mg (1,5 équivalent) de tBuOK

36 mg (1,2 équivalent) ou 100 mg (3 équivalents) de HCHO

durée de réaction : 2 h.

trans-1-hydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome **4b**



M = 341.

Cristaux jaunes : F = 100°C.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

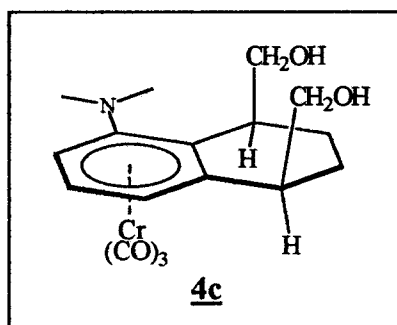
Rdt = 54% (74%) : 1,2 tBuOK / 1,2 HCHO ; 34% (34%) : 1,5 tBuOK / 3 HCHO.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,41 ppm : H₇ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,21 ppm : H₈ (d : J = 6,4 Hz) ; 5,04 ppm : H₆ (d : J = 6,5 Hz) ; 3,80 ppm : 1 CHO (dd : J = 10,8 et 5,9 Hz) ; 3,72 ppm : 1 CHO (dd : J = 10,8 et 5,4 Hz) ; 2,97 ppm : H₁ (m) ; 2,92 ppm : H₄ syn (m) ; 2,65 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,40 ppm : H₄ anti (m) ; 2,09 - 1,57 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM m/e (%) :

341 : M⁺ (5,1) ; 285 : M⁺ - 2CO (0,6) ; 257 : M⁺ - 3CO (32,9) ; 205 : M⁺ - Cr(CO)₃ (18,6) ; 188 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}OH (11,6) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH (8,6) ; 115 (79,1) ; 52 : Cr⁺ (63,3) ; 49 (100).

exo-1,4-dihydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4c

M = 371.

Cristaux jaunes : F = 132°C.

Eluant : 100% éther.

Rdt = 0% : 1,2 tBuOK / 1,2 HCHO ; 59% (59%) : 1,5 tBuOK / 3 HCHO.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,53 ppm : H₆ et H₈ (d : J = 6,6 Hz) ; 5,30 ppm : H₇ (t : J = 6,5 Hz) ; 3,85 ppm : 1 CHO méta (dd : J = 11,0 et 5,8 Hz) ; 3,80 ppm : 1 CHO méta et 1 CHO ortho (m) ; 3,65 ppm : 1 CHO ortho (dd : J = 10,8 et 4,1 Hz) ; 3,32 ppm : H₄ syn (m) ; 2,92 ppm : H₁ syn (m) ; 2,70 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,00 - 1,60 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

371 : M⁺ (22,1) ; 287 : M⁺ - 3CO (85,5) ; 235 : M⁺ - Cr(CO)₃ (44,8) ; 205 : M⁺ - Cr(CO)₃ - HCHO (66,9) ; 204 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH (99,7) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH - HCHO (23,3) ; 172 : M⁺ - Cr(CO)₃ - CH₃OH - ^{*}CH₂OH (56,1) ; 171 : M⁺ - Cr(CO)₃ - 2CH₂OH (98,7) ; 52 : Cr⁺ (100).

Analyse :

calculé pour C ₁₇ H ₂₁ NO ₅ Cr (%) :	C : 54,99	H : 5,66
trouvé (%) :	54,88	6,00

II-B-2 Condensation sur le benzaldéhyde

La réaction générant le complexe **4d** a été menée selon le mode opératoire n° 3.

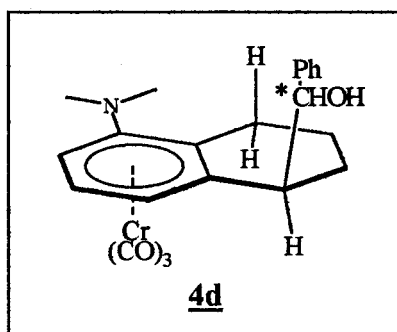
Réactifs utilisés :

311 mg de **4a**

135 mg (1,2 équivalent) ou 200 mg (1,5 équivalent) de tBuOK

150 µl (1,5 équivalent) ou 750 µl (5 équivalents) de PhCHO

durée de réaction : 2 h.

trans-1-(1-hydroxybenzyl)-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4d

M = 417.

Huile jaune.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 1,2 tBuOK / 1,5 PhCHO : 20% (60%) ; 1,5 tBuOK / 5 PhCHO : 20% (37%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

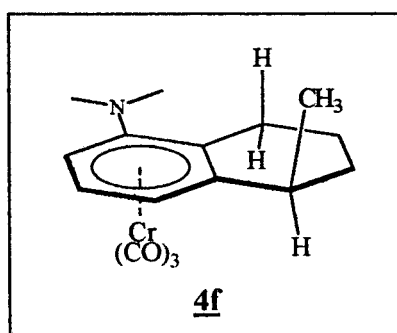
7,31 ppm : Ph (m) ; 5,41 ppm : H_7 (t : J = 6,6 Hz) ; 5,13 ppm : H_8 (d : J = 6,5 Hz) ;
 5,06 ppm : CHO (d : J = 3,8 Hz) ; 4,98 ppm : H_6 (d : J = 6,5 Hz) ; 3,17 ppm : H_1 syn
 (m) ; 2,81 ppm : H_4 syn (m) ; 2,61 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) ; 2,07 ppm : H_4 anti (m) ; 1,87 -
 1,61 ppm : H_2 et H_3 (m).

SM *m/e* (%) :

417 : M^+ (16,6) ; 333 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (70,7) ; 281 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (14,8) ; 175 : $\text{M}^+ -$
 $\text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{PhCHO}$ (100) ; 52 : Cr^+ (42,3).

Analyse :

calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Cr}$ (%) :	C : 63,31	H : 5,52
trouvé (%) :	63,07	5,56

II-B-3 réaction sur l'iodométhane*trans-1-méthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4f*

M = 325.

Cristaux jaunes : F = 94°C.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

311 mg de **4a**

224 mg de tBuOK

1,25 ml de CH₃I

durée de réaction : 2 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 30% (61%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,35 ppm : H₆ (d : J = 6,1 Hz) ; 5,28 ppm : H₇ (t : J = 6,4 Hz) ; 5,13 ppm : H₈ (d : J = 6,2 Hz) ; 3,22 ppm : H₁ (m) ; 2,75 - 2,61 ppm : 2 H₄ (m) ; 2,73 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,02 - 1,63 ppm : H₂ et H₃ (m) ; 1,26 ppm : CH₃ (d : J = 6,9 Hz).

SM m/e (%) :

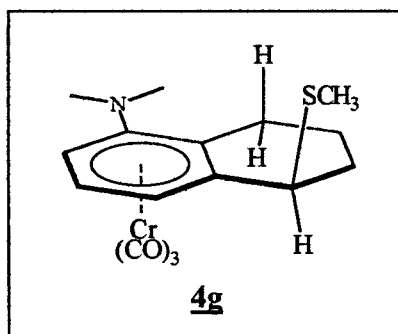
325 : M⁺ (10,8) ; 269 : M⁺ - 2CO (10,7) ; 241 : M⁺ - 3CO (100) ; 189 : M⁺ - Cr(CO)₃ (9,9) ; 52 : Cr⁺ (95,5).

Analyse :

calculé pour C ₁₆ H ₁₉ NO ₃ Cr (%) :	C : 59,08	H : 5,85
trouvé (%) :	59,07	6,15

II-B-4 réaction sur le diméthylsulfide

5-(N,N-diméthylamino)-trans-1-thiométhyltétralinetricarbonylchrome **4g**



M = 357.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

311 mg de **4a**

135 mg de tBuOK

100 μ l de CH₃SSCH₃

durée de réaction : 2 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 26% (68%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

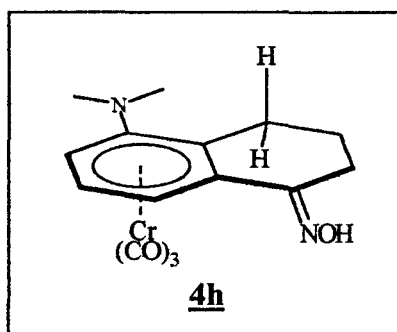
5,38 ppm : H₇ (t : J = 6,5Hz) ; 5,13 ppm : H₈ (d : J = 6,0 Hz) ; 5,01ppm : H₆ (d : J = 6,4 Hz) ; 4,17 ppm : H₁ syn (m) ; 2,99 - 2,57 ppm : H₂ et H₄ (m) ; 2,82 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,33 - 1,86 ppm : H₃ (m) ; 2,24 ppm : SCH₃ (s).

SM *m/e* (%) :

357 : M⁺ (20,6) ; 301 : M⁺ - 2CO (4,1) ; 273 : M⁺ - 3CO (46,5) ; 225 : M⁺ - 3CO - CH₃SH (93,8) ; 221 : M⁺ - Cr(CO)₃ (8,9) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - *SCH₃ (50,2) ; 52 : Cr⁺ (100).

II-B-5 réaction sur le tertibutylnitrite

5-(N,N-diméthylamino)tétralone-oximetricarbonylchrome **4h**



M = 340.

Cristaux orangés : F = 140°C.

Variante du mode opératoire n° 3 : on prépare séparément deux solutions, l'une contenant 311 mg du complexe **4a** et 2 ml de DMSO, l'autre contenant 224 mg de tBuOK dans 2 ml de DMSO ; à la première solution, on ajoute 600 μ l de tBuONO, puis la deuxième solution.

Durée de réaction : 45 minutes

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 53% (63%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

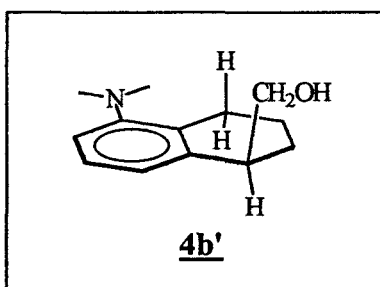
5,72 ppm : H_6 (d : $J = 6,7$ Hz) ; 5,42 ppm : H_7 (t : $J = 6,6$ Hz) ; 5,08 ppm : H_8 (d : $J = 6,5$ Hz) ; 3,10 ppm : H_2 (m) ; 2,64 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) ; 2,41 - 2,25 ppm : H_4 (m) ; 2,08 - 1,75 ppm : H_3 (m).

SM m/e (%) :

340 : M^+ (24,6) ; 284 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (34,6) ; 256 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (31,7) ; 204 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (9,5) ; 159 (100) ; 115 (51,6) ; 52 : Cr^+ (25,7).

II-C STEREOCHIMIE ANTI DES ATTAQUES ELECTROPHILES SUR LES TETRALINETRICARBONYLCHROME

1-hydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétraline **4b'**



$M = 205$.

Huile transparente.

2 g de **4b** en solution dans l'éther sont exposés à la lumière pendant 2 jours. La solution est filtrée; le solvant évaporé.

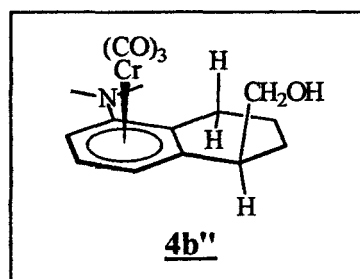
Rdt = 85%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,14 ppm : H_7 (t : $J = 7,8$ Hz) ; 6,94 ppm : H_6 et H_8 (2d : $J = 7,4$ Hz) ; 3,79 ppm : CH_2O (d : $J = 6,2$ Hz) ; 3,01 ppm : H_1 (m) ; 2,73 ppm : H_4 (m) ; 2,67 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (s) ; 1,97 - 1,61 ppm : H_2 et H_3 (m).

La réaction de complexation effectuée sur 1,025 g de **4b'** selon le mode opératoire n° 1 fournit les complexes **4b** (20%) et **4b''** (26%). Durée de réaction : 63 h.

cis-1-hydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4b''



M = 341.

Cristaux jaunes : F = 77°C.

Mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 26%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

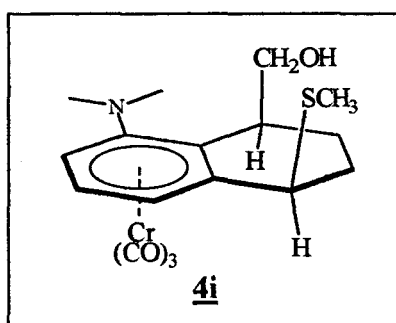
5,54 ppm : H₆ et H₈ (2d : J = 5,6 et 5,7 Hz) ; 5,05 ppm : H₇ (t : J = 5,6 Hz) ; 3,82 ppm : 1 CHO (m) ; 3,73 ppm : 1 CHO (m) ; 2,84 ppm : H₁ (m) ; 2,64 ppm : H₄ syn et anti (m) ; 2,58 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 1,92 - 1,54 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

341 : M⁺ (18,1) ; 285 : M⁺ - 2CO (7,0) ; 257 : M⁺ - 3CO (100) ; 205 : M⁺ - Cr(CO)₃ (98,0) ; 188 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}OH (35,2) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₂OH (46,4) ; 52 : Cr⁺ (84,8).

**FONCTIONNALISATIONS REGIOSPECIFIQUES SUCCESSIVES META ET
ORTHO DE LA 5-(N,N-DIMETHYLAMINO)TETRALINE-
TRICARBONYLCHROME 4a**

exo-4-hydroxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)-exo-1-thiométhyltétralinetricarbonylchrome 4i



M = 387.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

357 mg de 4g

448 mg de tBuOK

120mg de HCHO

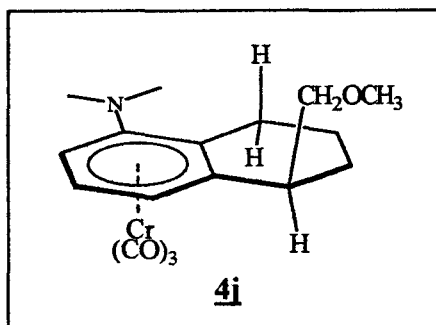
durée de réaction : 2 h

mélange éluant : 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 27% (47%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,42 ppm : H₇ (t : J = 6,5 Hz) ; 5,27ppm : H₈ (d : J = 6,5 Hz) ; 5,16 ppm : H₆ (d : J = 6,4 Hz) ; 4,25 ppm : H₁ (m) ; 3,81 ppm : 1 CHO (dd : J = 10,8 et 5,82 Hz) ; 3,75 ppm : 1 CHO (dd : J = 10,8 et 6,0 Hz) ; 3,00 ppm : H₄ syn (m) ; 2,82 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,26 ppm : SCH₃ (s) ; 2,18 - 1,96 ppm : H₂ et H₃ (m).

trans-1-méthoxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)tétralinetricarbonylchrome 4j

M = 401.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 4, réactifs utilisés :

700 mg de **4b**

600 mg de NaH (dispersion 80% dans l'huile)

1,3 ml de CH₃I

durée de réaction : 1 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

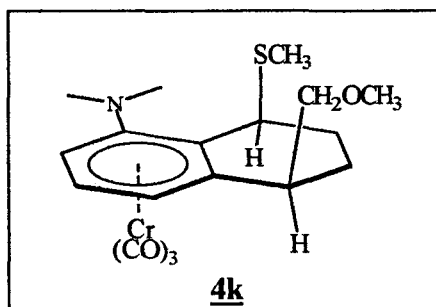
Rdt = 100%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,38 ppm : H₇ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,26 ppm : H₈ (d : J = 6,5 Hz) ; 5,04 ppm : H₆ (d : J = 6,5 Hz) ; 3,48 ppm : 1 CHO (dd : J = 9,5 et 5,9 Hz) ; 3,48 ppm : 1 CHO (dd : J = 9,5 et 6,2 Hz) ; 3,34 ppm : OCH₃ (s) ; 3,05 ppm : H₁ (s) ; 2,90 ppm : H₄ syn (m) ; 2,64 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,40 ppm : H₄ anti (m) ; 1,94 - 1,41 ppm : H₂ et H₃ (4m).

SM *m/e* (%) :

355 : M⁺ (4,4) ; 271 : M⁺ - 3CO (15,8) ; 219 : M⁺ - Cr(CO)₃ (100) ; 204 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₃ - (29,5) ; 174 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₃ - HCHO (69,4) ; 172 : M⁺ - Cr(CO)₃ - ^{*}CH₃ - CH₃OH (37,4) ; 52 : Cr⁺ (5,4).

exo-1-méthoxyméthyl-5-(N,N-diméthylamino)-exo-4-thiométhyltétralinetricarbonylchrome 4k

M = 401.

Cristaux jaunes : F = 118,5°C.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

390 mg de **4i**

270 mg de tBuOK

300 µl de CH₃SSCH₃

durée de réaction : 3 h

mélange éluant : 60% hexane / 40% éther.

Rdt = 30% (66%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,40 ppm : H₇ (t : J = 6,4 Hz) ; 5,35 ppm : H₈ (d : J = 6,5 Hz) ; 5,16 ppm : H₆ (d : J = 6,3 Hz) ; 4,21 ppm : H₄ syn (m) ; 3,49 ppm : 1 CHO (dd : J = 9,4 et 6,7 Hz) ; 3,46 ppm : 1 CHO (dd : J = 9,4 et 7,4 Hz) ; 3,36 ppm : OCH₃ (s) ; 3,05 ppm : H₁ syn (m) ; 2,82 ppm : N(CH₃)₂ (s) ; 2,24 ppm : SCH₃ (s) ; 2,13 - 1,86 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%) :

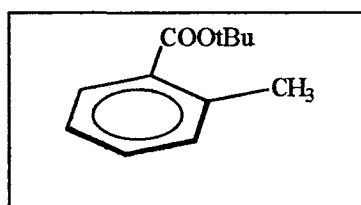
401 : M⁺ (10,9) ; 317 : M⁺ - 3CO (23,2) ; 269 : M⁺ - HSCH₃ (100) ; 265 : M⁺ - Cr(CO)₃ (6,0) ; 52 : Cr⁺ (49,4).

Analyse :

calculé pour C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ SCr (%) :	C : 53,87	H : 5,74
trouvé (%) :	53,57	5,49

**ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE D'ATTAQUE ELECTROPHILE
BENZYLIQUE EN POSITIONS META/ORTHO INFLUENCEE PAR UN
SUBSTITUANT ELECTROATTRACTEUR**

o-toluate de tertiobutyle



M = 206.

Huile transparente.

Mode opératoire n° 5

5 g de chlorure d'o-toluyle

4,4 g de tBuOK

durée de réaction : 2 h

mélange éluant : 90% hexane / 10% éther.

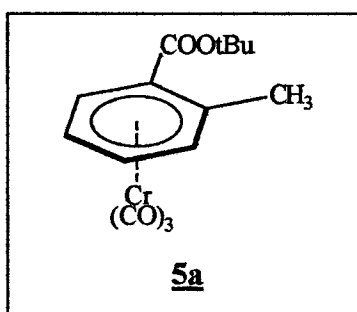
Rdt = 85%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,82 ppm : H₆ (d : J = 7,9 Hz) ; 7,37 ppm : H₅ (t : J = 7,5 Hz) ; 7,23 ppm : H₃ et H₄ (m) ; 2,56 ppm : CH₃ ortho (s) ; 1,60 ppm : tBu (s).

SM *m/e* (%) :

192 : M⁺ (8,6) ; 136 : M⁺ - (CH₃)₂C=CH₂ (75,1) ; 119 : M⁺ - (CH₃)₂C=CH₂ - ^{*}OH (70,7) ; 118 : M⁺ - CO - (CH₃)₂C=CH₂ - ^{*}OH (32,5) ; 91 : M⁺ - (CH₃)₂C=CH₂ - ^{*}OH - CO (32,5) ; 57 : tBu⁺ (100) ; 41 : C₃H₅⁺ (66,3).

o-toluatetracarboxylchrome de tertiobutyle **5a**

M = 328.

Cristaux jaunes : F = 56°C.

Mode opératoire n° 1

1,92 g de *o*-toluate de tertiobutyle

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 72 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 33% (75%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

6,11 ppm : H₆ (d : J = 6,6 Hz) ; 5,54 ppm : H₅ (t : J = 6,2 Hz) ; 5,14 ppm : H₄ (t : J = 6,3 Hz) ; 5,05 ppm : H₃ (d : J = 6,3 Hz) ; 2,49 ppm : CH₃ (s) ; 1,57 ppm : tBu (s).

SM *m/e* (%) :

328 : M⁺ (7,9) ; 272 : M⁺ - 2CO (2,5) ; 244 : M⁺ - 3CO (10,9) ; 188 : M⁺ - 3CO - (CH₃)₂C=CH₂ (100) ; 160 : M⁺ - 3CO - (CH₃)₂C=CH₂ - CO (18,7) ; 171 : M⁺ - 3CO - (CH₃)₂C=CH₂ - *OH (1,4) ; 143 : M⁺ - 3CO - (CH₃)₂C=CH₂ - *OH - CO (10,6) ; 91 : M⁺ - Cr(CO)₃ - (CH₃)₂C=CH₂ - *OH - CO (12,9) ; 52 : Cr⁺ (55,6).

Analyse :

calculé pour C ₁₅ H ₁₆ O ₅ Cr (%) :	C : 54,88	H : 4,88
trouvé (%) :	54,32	4,94

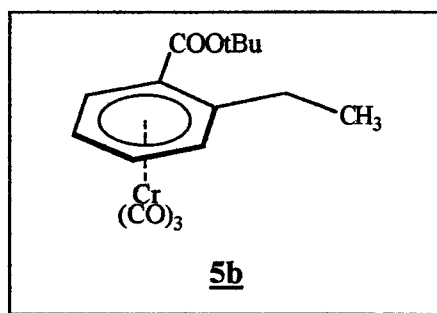
La réaction fournissant les composés **5b** et **5c** a été réalisée selon le mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

328 mg de **5a**

168 mg (1,5 équivalents) de tBuOK

630 µl (10 équivalents) de CH₃I

durée de réaction : 2 h ; ou 2 h avant l'ajout de CH₃I puis 2 h.

2-éthylbenzoatetricarbonylchrome de tertiobutyle 5b

M = 342.

Cristaux jaunes : F = 49°C.

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

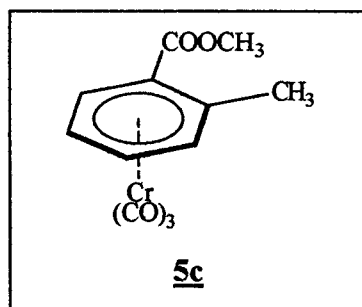
Rdt = 53% (60%) : 2 h ; 0% : 2 h puis 2 h.

RMN ¹H : (CDCl₃)

6,06 ppm : H₆ (d : J = 6,7 Hz) ; 5,55 ppm : H₅ (t : J = 6,3 Hz) ; 5,18 ppm : H₄ (t : J = 6,4 Hz) ; 5,06 ppm : H₃ (d : J = 6,4 Hz) ; 3,24 ppm : 1 CH ortho (qd : J = 14,9 et 7,5 Hz) ; 2,37 ppm : 1 CH ortho (qd : J = 14,9 et 7,5 Hz) ; 1,57 ppm : tBu (s) ; 1,26 ppm : CH₃ (d : J = 7,5 Hz).

SM *m/e* (%) :

342 : M⁺ (17,6) ; 286 : M⁺ - 2CO (7,8) ; 258 : M⁺ - 3CO (27,8) ; 206 : M⁺ - Cr(CO)₃ (1,1) ; 202 : M⁺ - 3CO - (CH₃)₂C=CH₂ (100) ; 150 : M⁺ - Cr(CO)₃ - (CH₃)₂C=CH₂ (23,8) ; 133 : M⁺ - Cr(CO)₃ - (CH₃)₂C=CH₂ - ^{*}OH (52,0) ; 105 : (27,4) ; 77 (35,4) ; 57 : tBu⁺ (52,0) ; 52 : Cr⁺ (74,6).

o-toluatetricarbonylchrome de méthyle 5c

M = 286.

Cristaux jaunes : F = 84°C.

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 2 h : 6% (7%) ; 2 h puis 2 h : 91%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

6,19 ppm : H_6 (d : $J = 6,7$ Hz) ; 5,60 ppm : H_5 (t : $J = 6,2$ Hz) ; 5,16 ppm : H_4 (t : $J = 6,4$ Hz) ; 5,07 ppm : H_3 (d : $J = 6,4$ Hz) ; 3,89 ppm : OCH_3 (s) ; 2,53 ppm : CH_3 (s)

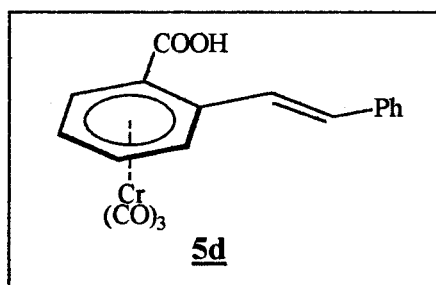
SM m/e (%) :

286 : M^+ (14,7) ; 230 : $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (3,4) ; 202 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (87,1) ; 150 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (1,8) ; 144 (25,0) ; 119 (17,1) ; 91 (17,9) ; 52 : Cr^+ (100).

Analyse :

calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cr}$ (%) :	C : 50,35	H : 3,50
trouvé (%) :	50,13	3,52

acide 2-(E-2-phénylvinyl)benzoïque tricarbonylchrome 5d



$M = 360$.

Cristaux rouges : $F = 186^\circ\text{C}$.

Variante du mode opératoire n° 3 : l'hydrolyse et l'extraction sont effectuées avec une solution d'HCl 1N et de l'éther. La phase étherée est lavée 5 fois à l'aide d'une solution de soude 0,5N. La phase étherée, contenant éventuellement l'ester de départ, est lavée avec une solution aqueuse saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. La phase aqueuse basique est neutralisée avec une solution d'HCl 1N, et l'acide est à nouveau extrait 3 fois à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. L'acide est recristallisé à l'aide de dichlorométhane, d'hexane et d'une petite quantité d'éther. Réactifs utilisés :

328 mg de 5a

135 mg de tBuOK

120 μl de PhCHO

durée de réaction : 2 h

éluant : 100% éther.

Rdt = 82%.

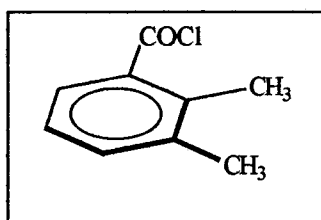
RMN ^1H : (DMSO D_6)

7,42 ppm : Ph (m) ; 7,72 ppm : 1 CH vinylique (d : J = 16,3 Hz) et 7,25 ppm : 1 CH vinylique (d : J = 16,3 Hz) ; 6,32 ppm : H_6 (d : J = 6,7 Hz) ; 6,13 ppm : H_3 (d : J = 6,7 Hz) ; 6,08 ppm : H_4 (t : J = 6,3 Hz) ; 5,68 ppm : H_5 (t : J = 6,3 Hz) ; 2,28 ppm : CH_3 méta (s).

RMN ^{17}O : (CH_3COCH_3 , 40°C)

379,8 ppm : $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (s) ; 267,1 ppm : COOH (s).

chlorure de 2,3-diméthylbenzoyle



M = 168.

Huile marron.

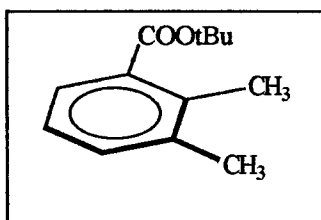
Un ballon de 25 ml muni d'un réfrigérant à eau surmonté d'un piège à CaCl_2 et contenant 2 g d'acide 2,3-diméthylbenzoïque est plongé dans un bain d'huile chauffé à 80°C. Sous agitation, on ajoute 5,35 ml de SOCl_2 . Après 2 h, on évapore le SOCl_2 .

Rdt = 100%.

RMN ^1H : (CDCl_3)

7,95 ppm : H_6 (d : J = 8,0 Hz) ; 7,38 ppm : H_4 (d : J = 7,5 Hz) ; 7,21 ppm : H_5 (t : J = 7,8 Hz) ; 2,43 ppm : CH_3 ortho (s) ; 2,34 ppm : CH_3 méta (s).

2,3-diméthylbenzoate de tertiobutyle



M = 206.

Huile transparente.

Mode opératoire n° 5, réactifs utilisés :

2,24 g de chlorure de 2,3-diméthylbenzoyle

1,49 g de tBuOK

durée de réaction : 1 h

mélange éluant : 90% hexane / 10% éther.

Rdt = 70%.

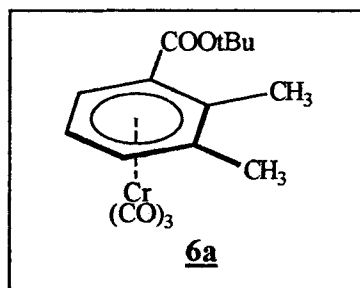
RMN ^1H : (CDCl_3)

7,51 ppm : H_6 (d : $J = 7,7$ Hz) ; 7,23 ppm : H_4 (d : $J = 7,5$ Hz) ; 7,10 ppm : H_5 (t : $J = 7,6$ Hz) ; 2,42 ppm : CH_3 ortho (s) ; 2,30 ppm : CH_3 méta (s) ; 1,59 ppm : tBu (s).

SM m/e (%) :

206 : M^+ (9,8) ; 150 : $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (100) ; 133 : $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 - ^*\text{OH}$ (67,2) ; 105 : $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 - ^*\text{OH} - \text{CO}$ (26,7) ; 77 : Ph^+ (27,9) ; 57 : tBu^+ (85,2).

2,3-diméthylbenzoatetricarbonylchrome de tertibutyle 6a



$M = 342$.

Cristaux jaunes : $F = 88^\circ\text{C}$.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,06 g de 2,3-diméthylbenzoate de tertibutyle

2,64 g de $\text{Cr}(\text{CO})_6$

durée de réaction : 68 h

mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 47% (97%).

RMN ^1H : (CDCl_3)

5,87 ppm : H_6 (dd : $J = 6,7$ et $1,0$ Hz) ; 5,45 ppm : H_4 (dd : $J = 6,2$ et $1,0$ Hz) ; 5,20 ppm : H_5 (t : $J = 6,5$ Hz) ; 2,45 ppm : CH_3 ortho (s) ; 2,20 ppm : CH_3 méta (s) ; 1,58 ppm : tBu (s).

SM m/e (%) :

342 : M^+ (7,9) ; 286 : $M^+ - 2CO$ (2,7) ; 258 : $M^+ - 3CO$ (15,9) ; 202 : $M^+ - 3CO - (CH_3)_2C=CH_2$ (100) ; 52 : Cr^+ (66,2).

Analyse :

calculé pour $C_{16}H_{18}NO_3Cr$ (%) : C : 56,14 H : 5,26
trouvé (%) : 56,25 5,50

La réaction, qui génère les composés **6b** et **6c** est réalisée selon le mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

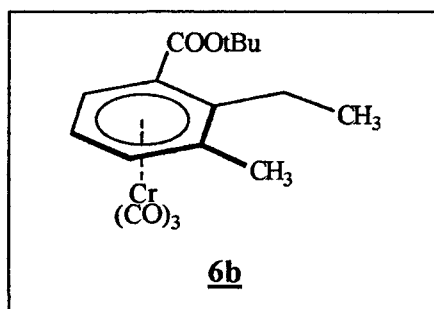
342 mg de **6a**

224 mg (2 équivalents) ou 336 mg (3 équivalents) de tBuOK

1,25 ml de CH_3I

durée de réaction : 2 h.

2-éthyl-3-méthylbenzoatettricarboxylchrome de tertio-butyle 6b



$M = 356$.

Cristaux jaunes.

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

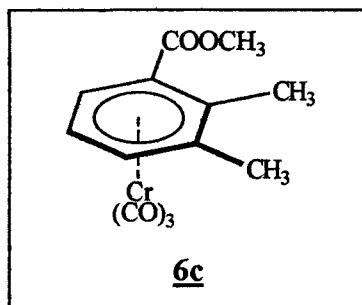
Rdt = 2 tBuOK / 20 CH_3I : 60% (75%) ; 3 tBuOK / 20 CH_3I : 82% (89%).

RMN 1H : ($CDCl_3$)

5,82 ppm : H_6 (d : $J = 6,6$ Hz) ; 5,40 ppm : H_4 (d : $J = 6,0$ Hz) ; 5,25 ppm : H_5 (t : $J = 6,5$ Hz) ; 3,05 ppm : 1 CH ortho (qd : $J = 7,5$ et 13,8 Hz) ; 2,55 ppm : 1 CH ortho (qd : $J = 7,3$ et 13,8 Hz) ; 2,22 ppm : CH_3 méta (s) ; 1,57 ppm : tBu (s) ; 1,23 ppm : CH_3 ortho (dd : $J = 7,5$ et 7,3 Hz).

SM m/e (%) :

356 : M^+ (7,4) ; 300 : $M^+ - 2CO$ (1,9) ; 272 : $M^+ - 3CO$ (14,1) ; 216 : $M^+ - 3CO - (CH_3)_2C=CH_2$ (100) ; 170 : $M^+ - 3CO - (CH_3)_2C=CH_2 - ^*COOH$ (27,3) ; 52 : Cr^+ (80,1).

2,3-diméthylbenzoatetricarbonylchrome de méthyle 6c

M = 300.

Cristaux orangés : F = 70°C.

Mélange éluant : 70% hexane / 30% éther.

Rdt = 2 tBuOK / 20 CH₃I : 17% (21%) ; 3 tBuOK / 20 CH₃I : 6% (7%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

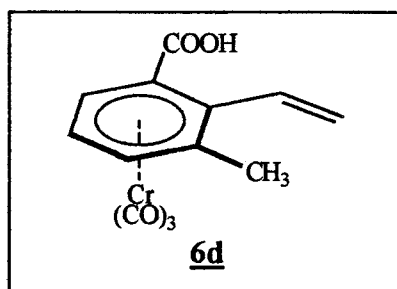
5,96 ppm : H₆ (d : J = 6,7 Hz) ; 5,51 ppm : H₄ (d : J = 6,2 Hz) ; 5,19 ppm : H₅ (t : J = 6,5 Hz) ; 3,89 ppm : OCH₃ (s) ; 2,48 ppm : CH₃ ortho (s) ; 2,21 ppm : CH₃ méta (s).

SM *m/e* (%) :

300 : M⁺ (17,2) ; 244 : M⁺ - 2CO (4,3) ; 216 : M⁺ - 3CO (100) ; 164 : M⁺ - Cr(CO)₃ (0,9) ; 158 (77,4) ; 133 (34,6) ; 105 (18,5) ; 77 (14,8) ; 52 : Cr⁺ (98,7).

La réaction générant les complexes 6d et 6e est réalisée selon une variante du mode opératoire n° 3 : l'hydrolyse et l'extraction sont effectuées avec une solution d'HCl 1N et de l'éther. La phase étherée est lavée 5 fois à l'aide d'une solution de soude 0,5N. La phase étherée, contenant éventuellement l'ester de départ, est lavée avec une solution aqueuse saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. La phase aqueuse basique est neutralisée avec une solution d'HCl 1N, et l'acide est à nouveau extrait 3 fois à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. L'acide est recristallisé à l'aide de dichlorométhane, d'hexane et d'une petite quantité d'éther.

acide 3-méthyl-2-vinylbenzoïque tricarbonylchrome 6d



M = 298.

Cristaux rouges : F = 152,5°C.

Réactifs utilisés :

342 mg de **6a**

135 mg (1,2 équivalents) ou 336 mg (3 équivalents) de tBuOK

60 mg (2 équivalents) ou 90 mg (3 équivalents) de HCHO

durée de réaction : 2 h.

mélange éluant : 5% méthanol / 95% éther.

Rdt = 1,2 tBuOK / 2 HCHO : 57% (99%) ; 3 tBuOK / 3 HCHO : 97%.

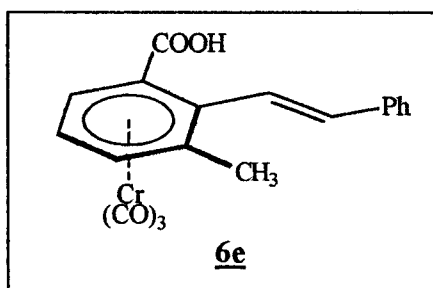
RMN ¹H : (CDCl₃)

6,82 ppm : H gem (dd : J trans = 11,2 Hz ; J cis = 17,6 Hz) ; 6,01 ppm : H₆ (d : J = 6,1 Hz) ; 5,62 ppm : H trans (d ; J gem = 11,2 Hz) ; 5,52 ppm : H₄ (d ; J = 6,1 Hz) ; 5,35 ppm : H cis (d : J gem = 17,6 Hz) ; 5,30 ppm : H₅ (t : J = 6,2 Hz) ; 2,21 ppm : CH₃ méta (s).

SM *m/e* (%) :

298 : M⁺ (7,5) ; 242 : M⁺ - 2CO (1,3) ; 214 : M⁺ - 3CO (90,4) ; 162 : M⁺ - Cr(CO)₃ (26,3) ; 52 : Cr⁺ (100).

acide 3-méthyl-2-(E-2-phénylvinyl)benzoïque tricarbonylchrome 6e



M = 374.

Huile orangée.

Réactifs utilisés :

342 mg de **6a**

135 mg de tBuOK

120 μ l de PhCHO

durée de réaction : 2 h.

mélange éluant : 5% méthanol / 95% éther.

Rdt = 64% (99%).

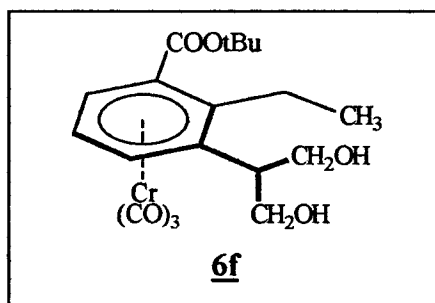
RMN ^1H : (CDCl_3)

7,41 ppm : Ph (m) ; 7,21 ppm : 1 CH vinylique (d : J = 16,5 Hz) ; 6,61 ppm : 1 CH vinylique (d : J = 16,5 Hz) ; 6,03 ppm : H_6 (d : J = 5,1 Hz) ; 5,55 ppm : H_4 (d : J = 6,2 Hz) ; 5,32 ppm : H_5 (t : J = 5,5 Hz) ; 2,28 ppm : CH_3 méta (s).

SM m/e (%) :

374 : M^+ (1,4) ; 290 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (4,0) ; 238 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (18,6) ; 193 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - ^*\text{COOH}$ (7,1) ; 105 (100) ; 52 : Cr^+ (32,6).

2-(2-éthyl-3-tertiobutoxycarbonylphényltricarboxylchrome)propane-1,3-diol **6f**



M = 416.

Huile jaune.

Mode opératoire n° 3, réactifs utilisés :

205 mg de **6b**

110 mg de tBuOK

35 mg de HCHO

durée de réaction : 2 h

éluant : 100% éther.

Rdt = 71%.

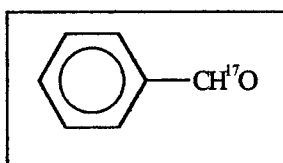
RMN ^1H : (CDCl_3)

6,07 ppm : H_6 (d : $J = 6,5$ Hz) ; 5,74 ppm : H_4 (d : $J = 6,1$ Hz) ; 5,14 ppm : H_5 (t : $J = 6,3$ Hz) ; 4,05 - 3,75 ppm : 2 CH_2O (m) ; 3,09 ppm : 1 CH ortho (qd : $J = 13,8$ et 7,3 Hz) ; 2,61 ppm : 1 CH ortho (qd : $J = 13,8$ et 7,3 Hz) ; 3,03 ppm : CH méta (m) ; 1,57 ppm : tBu (s) ; 1,29 ppm : CH_3 (t : $J = 7,3$ Hz).

SM m/e (%) :

416 : M^+ (18,7) ; 332 : $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ (66,3) ; 280 : $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (0,9) ; 276 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (59,4) ; 246 : $\text{M}^+ - 3\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{HCHO}$ (50,7) ; 172 (48,4) ; 91 (51,9) ; 77 (42,1) ; 59 (72,1) ; 57 (100) ; 52 : Cr^+ (57,9).

benzaldéhyde enrichi à l'oxygène ^{17}O



$M = 107$.

Liquide transparent : $T_{\text{eb}} = 90^\circ\text{C}$ sous 45 mm de Hg.

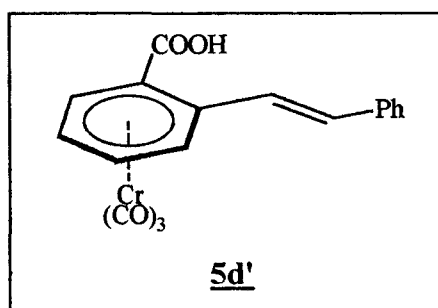
Dans un ballon de 25 ml, 1 ml d' H_2O enrichi à 10% en ^{17}O , 350 μl d' HCl concentré et 2,5 ml de benzaldéhydediméthylacétal sont agités pendant 30 minutes. On extrait ensuite le composé à l'aide de 3 fois 30 ml d'éther, puis les phases étherées sont lavées avec une solution aqueuse saturée en NaCl . L'éther est évaporé. Le benzaldéhyde obtenu est distillé sous vide.

Rdt = 94%.

RMN ^{17}O : (CH_3COCH_3 , 40°C)

567,4 ppm : CHO (s).

acide 2-(E-2-phénylvinyl)benzoïque tricarbonylchrome enrichi $5d'$



M = 360.

Cristaux rouges.

Variante du mode opératoire n° 3 : l'hydrolyse et l'extraction sont effectuées avec une solution d'HCl 1N et de l'éther. La phase étherée est lavée 5 fois à l'aide d'une solution de soude 0,5N. La phase étherée, contenant éventuellement l'ester de départ, est lavée avec une solution aqueuse saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. La phase aqueuse basique est neutralisée avec une solution d'HCl 1N, et l'acide est à nouveau extrait 3 fois à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée en sel, séchée et le solvant est évaporé. L'acide est recristallisé à l'aide de dichlorométhane, d'hexane et d'une petite quantité d'éther. Réactifs utilisés :

328 mg de **5a**

135 mg de tBuOK

120 µl de PhCHO

durée de réaction : 2 h

éluant : 100% éther.

Rdt = 80%.

RMN ¹H : (DMSO D₆)

déplacements chimiques identiques à ceux de **5d**.

RMN ¹⁷O : (CH₃COCH₃, 40°C)

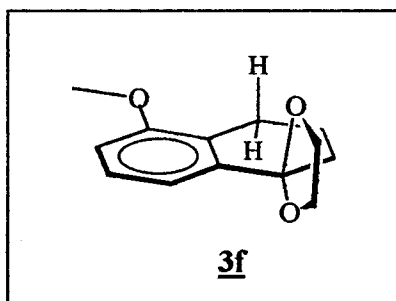
379,1 ppm : Cr(CO)₃ (s) ; 266,1 ppm : COOH (s).

CHAPITRE III :

**APPLICATION DE LA REGIOSPECIFICITE D'ATTAQUE
ELECTROPHILE BENZYLIQUE SUR LES
TETRALINETRICARBONYLCHROME :
SYNTHESE D'UN LIGAND CHIRAL DE CATALYSEUR
D'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE**

**SYNTHÈSE DES ENANTIOMÈRES PURS DE LA EXO-1,4-DIHYDROXYMETHYL-
5-MÉTHOXYTÉTRALINETRICARBONYLCHROME 3c**

5-méthoxy-1-tétralone-(éthylène)acétal **3f**



M = 220.

Cristaux blancs : F = 70°C.

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un Dean Starck, 5 g de 5-méthoxytétralone et 500 mg d'APTS sont mis en solution dans 150 ml de benzène et 30 ml d'éthylène glycol. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, la solution est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaHCO₃, une fois à l'aide d'une solution saturée en NaCl et séchée sur Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés et le composé est purifié sur colonne chromatographique de gel de silice avec un mélange éluant : 90% hexane / 10% éther. Les cristaux blancs sont recristallisés dans l'hexane.

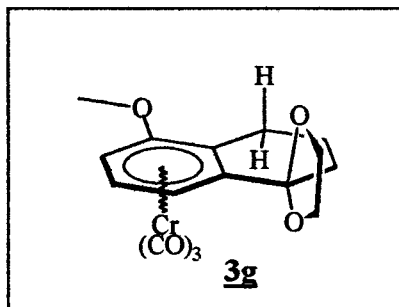
Rdt = 74%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

7,23 - 6,77 ppm : H₆, H₇ et H₈ (m) ; 4,24 - 4,08 ppm : OCH₂CH₂O (m) ; 2,68 ppm : H₄ (m) ; 3,81 ppm : OCH₃ (s) ; 1,99 - 1,92 ppm : H₂ et H₃ (m).

SM *m/e* (%):

220 : M⁺ (80,7) ; 192 (94,9) ; 135 (100) ; 120 (54,8) ; 115 (56,5) ; 105 (44,6) ; 77 (29,4).

5-méthoxy-1-tétralonetricarbonylchrome-(éthylène)acétal **3g**

M = 356.

Cristaux orangés : F = 133°C.

Mode opératoire n° 1, réactifs utilisés :

2,2 g de 5-méthoxytétralone-(éthylène)acétal

2,64 g de Cr(CO)₆

durée de réaction : 51 h

mélange éluant : 50% hexane / 50% éther

Rdt = 29%.

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,37 ppm : H₇ (t : J = 6,6 Hz) ; 5,20 et 5,09 ppm : H₆ et H₈ (2d : J = 6,6 Hz) ; 4,28 - 4,06 ppm : OCH₂CH₂O (m) ; 3,73 ppm : OCH₃ (s) ; 2,74 - 2,69 ppm : H₄ (m) ; 2,11 - 1,91 ppm : H₂ et H₃ (m).

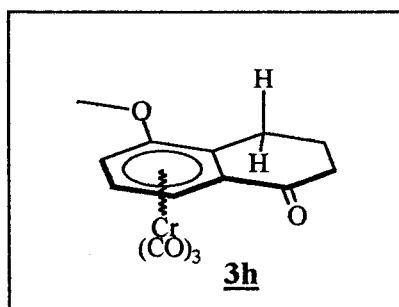
SM *m/e* (%) :

356 : M⁺ (48,5) ; 300 : M⁺ - 2CO (12,7) ; 272 : M⁺ - 3CO (74,5) ; 268 (68,3) ; 244 (84,4) ; 220 : M⁺ - Cr(CO)₃ (11,2) ; 212 (100) ; 52 : Cr⁺ (97,6).

Analyse :

calculé pour C₁₆H₁₆O₆Cr (%) : C : 53,93 H : 4,49

trouvé (%) : 53,85 4,50

5-méthoxy-1-tétralonetricarbonylchrome **3h**

M = 312.

Cristaux rouges : F = 100°C.

1 g de **3g** est placé dans un ballon de 100 ml et dissous dans 6 ml de CH₂Cl₂. Sous agitation, 6 ml d'HCl concentré sont ajoutés doucement. Après 30 minutes, la phase organique est récupérée, lavée avec une solution saturée en NaHCO₃, puis avec une solution saturée en NaCl, séchée sur Na₂SO₄ et le dichlorométhane est évaporé. La cétone est purifiée sur colonne chromatographique de gel de silice avec un mélange éluant : 70% hexane / 30% éther, puis 40% hexane / 60% éther.

Rdt = 52% (75%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

5,71 et 5,28 ppm : H₆ et H₈ (2d : J = 6,6 Hz) ; 5,44 ppm : H₇ (t : J = 6,6 Hz) ;
3,71 ppm : OCH₃ (s) ; 2,95 ppm : H₄ syn (m) ; 2,78 - 2,61 ppm : H₄ anti et H₂ syn (m) ;
2,44 ppm : H₂ anti (m) ; 2,50 - 2,03 ppm : H₃ (m).

SM m/e (%) :

312 : M⁺ (22,5) ; 256 : M⁺ - 2CO (10,0) ; 228 : M⁺ - 3CO (100) ; 176 : M⁺ - Cr(CO)₃
(44,2) ; 148 : M⁺ - Cr(CO)₃ - CO (26,6) ; 52 : Cr⁺ (52,8).

S-(-)-5-(1-phényléthyl)semioxamazide



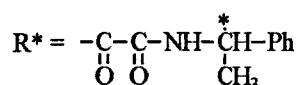
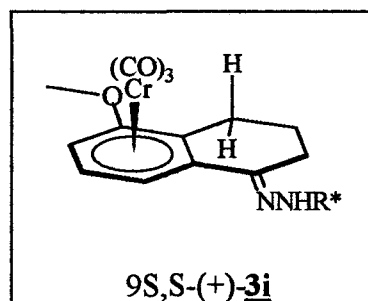
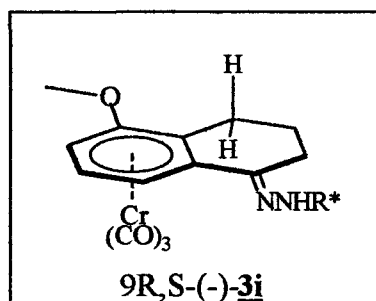
M = 207.

Cristaux blancs : F = 169°C.

15 g de S-(-)-phényléthylamine distillés sont dilués dans 150 ml d'éthanol absolu. On ajoute 38 ml d'oxalate d'éthyle distillé et le mélange est agité pendant 24 h. La diamide formée est filtrée, l'éthanol est éliminé à l'évaporateur rotatif et le diéthyl oxalate est distillé.

10 g de N-(1-phényléthyl)oxamide obtenu sont dissous dans 100 ml d'éthanol absolu ; on ajoute 4 g d'hydrate d'hydrazine à 80%. La solution est agitée vigoureusement. Un précipité se forme immédiatement. Le produit brut est dissous dans un minimum d'éthanol chaud, filtré pour éliminer les traces de dihydrazide de l'acide oxalique, puis recristallisé dans l'éthanol.

Rdt = 85%.

5-méthoxy-1-tétralonetricarbonylchrome-[5-(1-phényléthyl)]-1-semioxamazone **3i**

M = 501.

Cristaux orangés : F = 184°C (1^{er} diastéréoisomère) et 218°C (2^{ème} diastéréoisomère).

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un Dean Starck, 500 mg de **3h**, 600 mg de S(-)-5-(1-phényléthyl)semioxamazide et 300 mg d'APTS sont mis en solution dans 25 ml de benzène et 7,5 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 3 h. Après refroidissement, la solution est lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en NaHCO₃, une fois à l'aide d'une solution saturée en NaCl et séchée sur Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés et les semioxamazones sont séparées sur colonne chromatographique de gel de silice avec un mélange éluant : 70% hexane / 30% éther, puis 70% dichlorométhane / 30% hexane. Les cristaux sont recristallisés dans l'éther et l'hexane.

Rdt = 9S,S-(+)-**3i** : 24% (34%) ; 9R,S-(-)-**3i** : 28% (40%).

RMN ¹H : (CDCl₃)

1^{er} diastéréoisomère :

7,41 - 7,28 ppm : Ph (m) ; 6,00 et 5,12 ppm : H₆ et H₈ (2d : J = 6,8 Hz) ; 5,51 ppm : H₇ (t : J = 6,8 Hz) ; 5,10 ppm : C*H (m) ; 3,72 ppm : OCH₃ (s) ; 3,02 ppm : H₄ syn (m) ; 2,86 ppm : H₄ anti (m) ; 2,45 - 2,26 ppm : H₂ syn et anti (m) ; 2,15 ppm : H₃ syn (m) ; 1,94 ppm : H₃ anti (m) ; 1,60 ppm : CH₃ (d : J = 7,0 Hz).

2^{ème} diastéréoisomère :

idem sauf 5,98 et 5,12 ppm : H₆ et H₈ au lieu de 6,00 et 5,12 ppm.

SM m/e (%) :

501 : M^+ (0,6) ; 417 : $M^+ - 3CO$ (0,6) ; 311 : $M^+ - *NHR*$ (5,3) ; 255 : $M^+ - 2CO - *NHR*$ (1,7) ; 227 : $M^+ - 3CO - *NHR*$ (47,8) ; 175 : $M^+ - Cr(CO)_3 - *NHR*$ (86,1) ; 105 (100) ; 52 : Cr^+ (42,3).

Pouvoirs rotatoires :

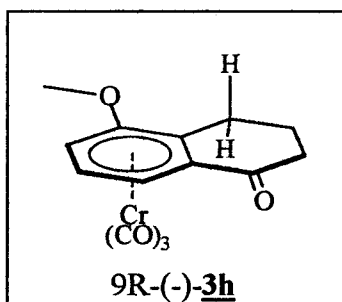
1^{er} diastéréoisomère :

$[\alpha]_D^{20} = +829^\circ$ (1 ; CH_2Cl_2).

2^{ème} diastéréoisomère :

$[\alpha]_D^{20} = -1042^\circ$ (0,5 ; CH_2Cl_2).

9R-(-)-5-méthoxy-1-tétralonetricarbonylchrome **3h**



$M = 312$.

100 mg de semioxamazone optiquement pure 9R-(-)-**3i** sont placés dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant à eau et dissous dans 6 ml de CH_2Cl_2 . Sous agitation, 6 ml d'HCl concentré sont ajoutés doucement. Le mélange est chauffé à $30^\circ C$ pendant 5 heures. Après refroidissement, la phase organique est récupérée, lavée avec une solution saturée en $NaHCO_3$ et avec une solution saturée en $NaCl$, séchée sur Na_2SO_4 et le dichlorométhane est évaporé. La cétone est passée sur colonne chromatographique de gel de silice avec mélange éluant : 70% hexane / 30% éther, puis avec 100% d'éther.

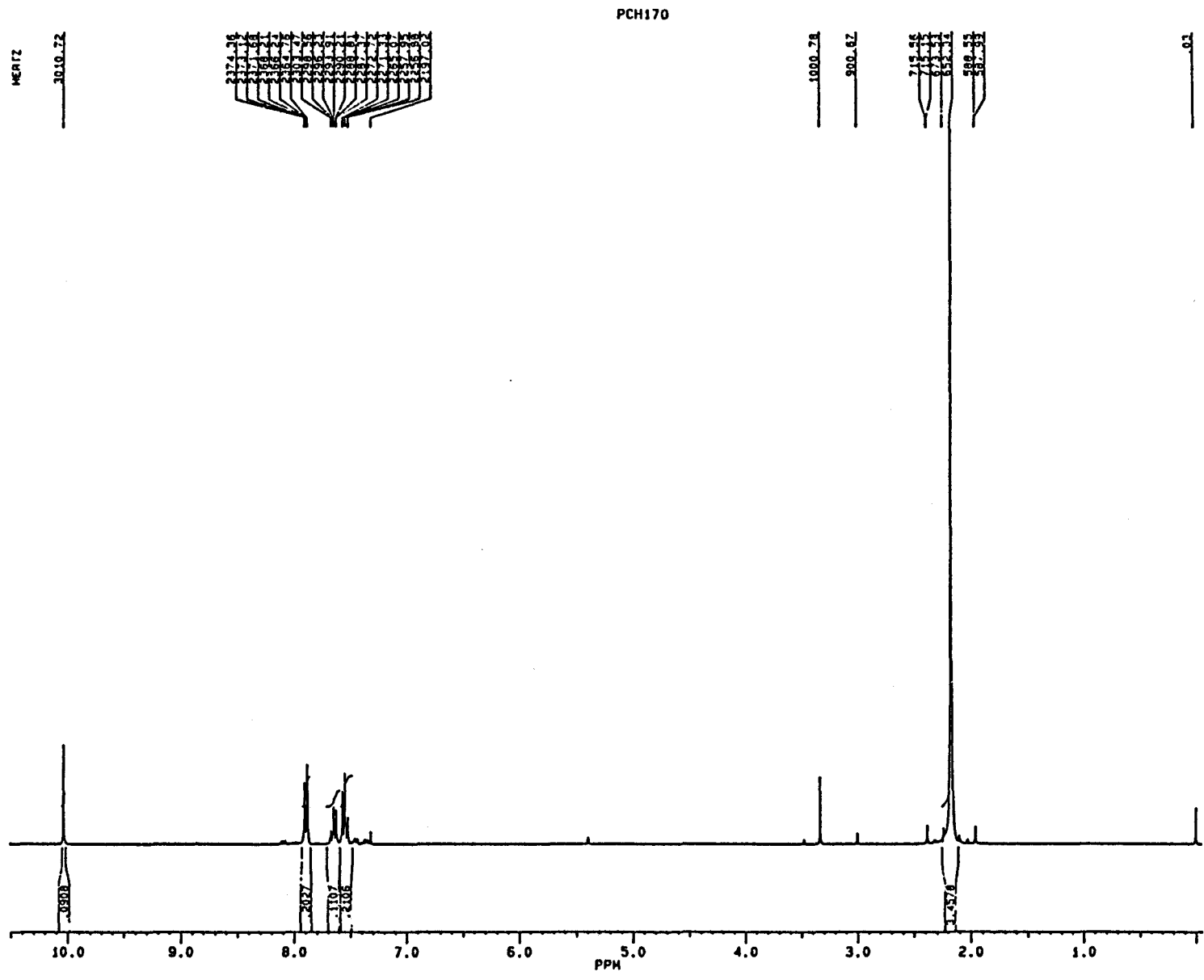
Rdt = 34% (48%).


Les caractéristiques physiques sont les mêmes que celles du mélange racémique.

Pouvoir rotatoire :

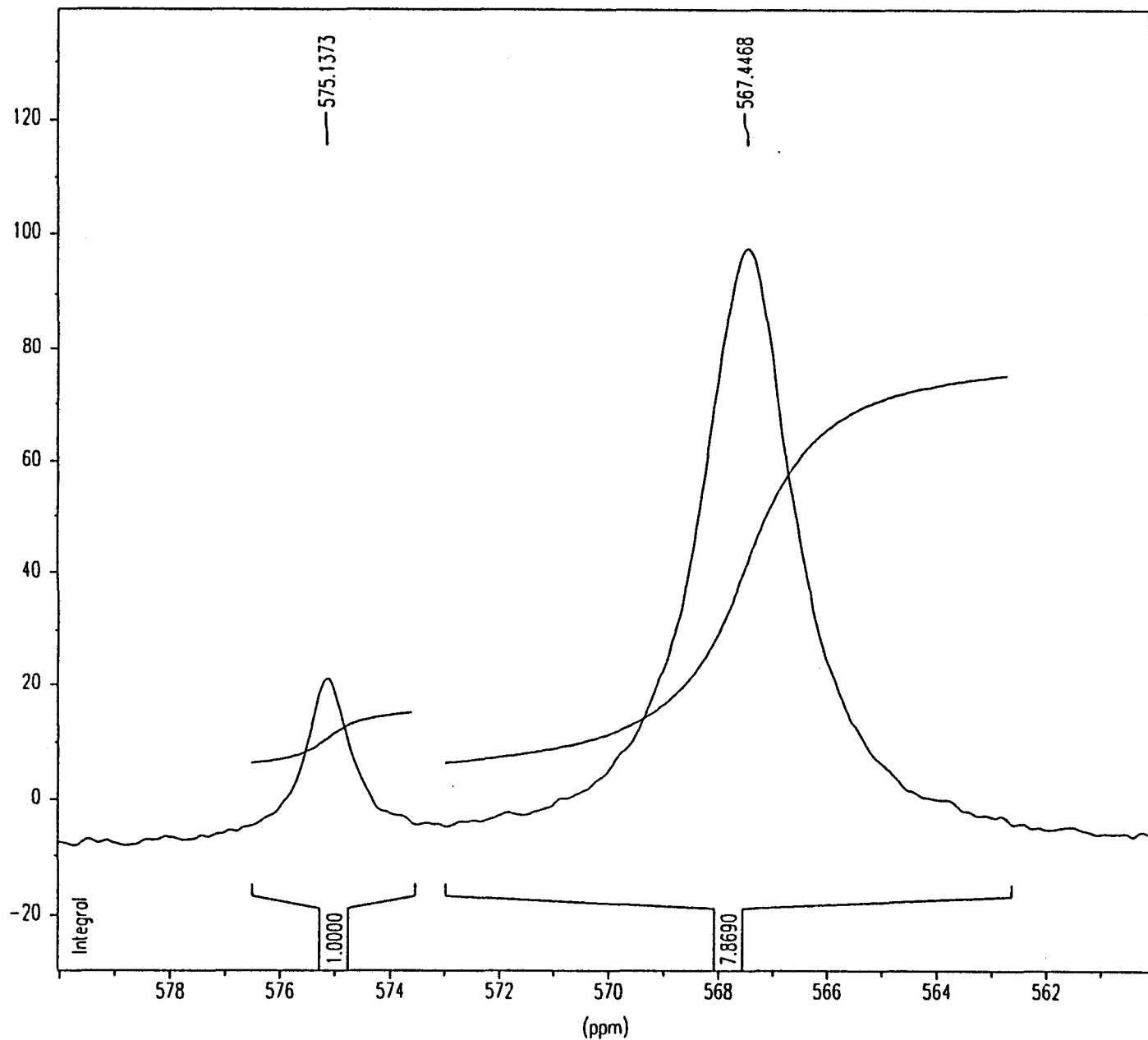
$[\alpha]_D^{20} = -242^\circ$ (0,165 ; CH_2Cl_2).

ANNEXE




 BRUCO211.001
 DATE 2-11-94
 SF 300.133
 SFO 300.130
 O1 5000.000
 SI 32768
 TO 32768
 SM 4000.000
 HZ/PT .244
 PX 3.0
 RD 0.0
 AQ 4.096
 RG 8
 NS 8
 TE 298
 FW 5000
 O2 0.0
 DP 10L P0
 LB .200
 GB 0.0
 CX 33.00
 CY 0.0
 F1 10.500P
 F2 -.050P
 HZ/CM 95.947
 PPM/CM .320
 SR 3349.61

Spectre RMN ¹H du mélange acétone / benzaldéhyde enrichi en ¹⁷O :



*** Current Data Parameters ***

NAME : mcoo02n4
 EXPNO : 2
 PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

AUNM : ouzg
 INSTRUM : osx400
 NS : 32
 O1 : 16000.00 Hz
 O2 : 2200.00 Hz
 SFO1 : 54.2611040 MHz
 SW : 749.7725 ppm
 SWh : 40683.483 Hz
 TD : 16384

*** Processing Parameters ***

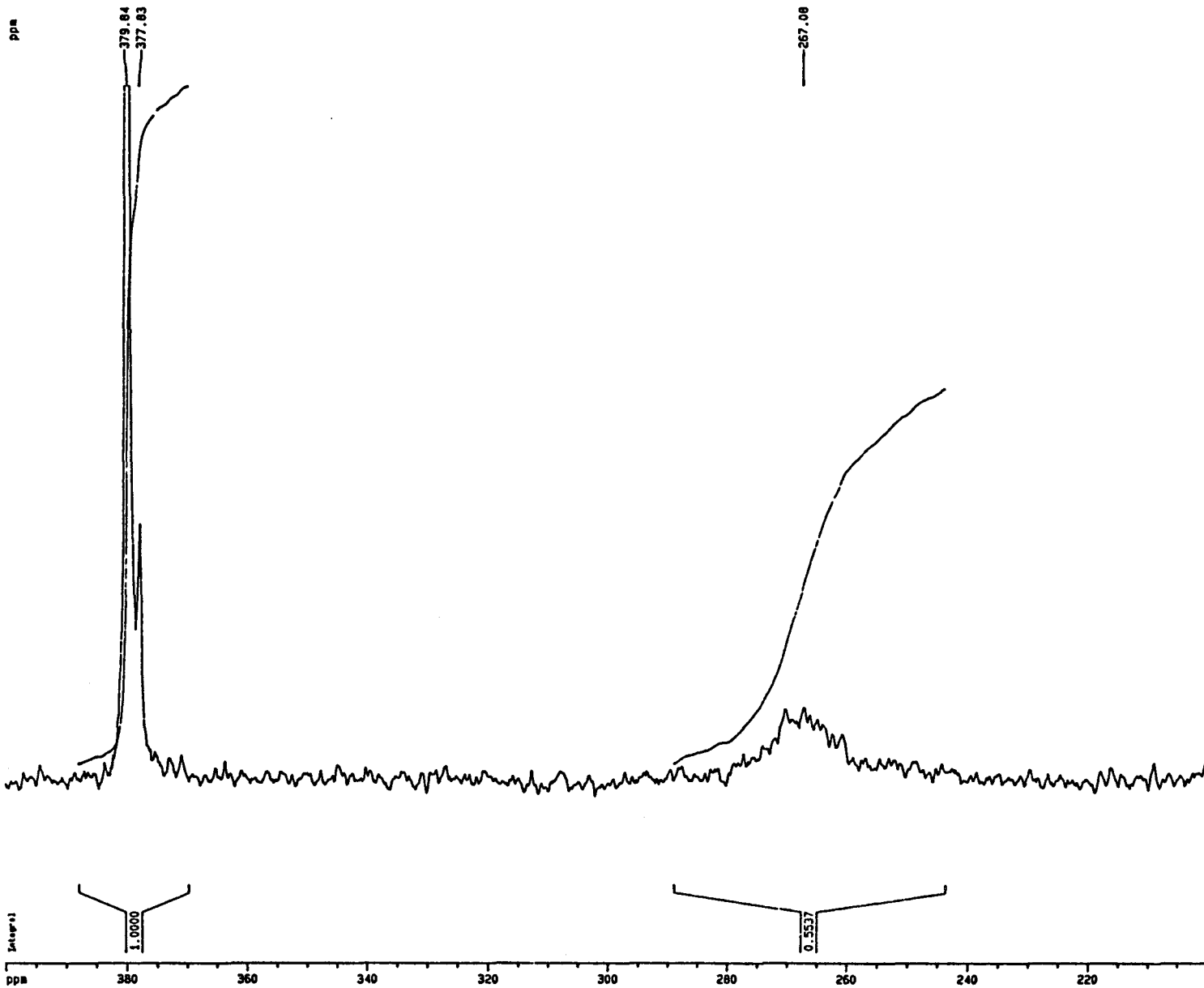
GB : 0.0000000
 LB : 10.00 Hz
 NCproc : -3
 PHCO : 10.797 degree
 PHC1 : -352.400 degree
 SF : 54.2435513 MHz
 SI : 16384
 SWp : 40683.4825061
 TI :

*** 1D NMR Plot Parameters ***

Offset : 5.00 %
 YScale : 120.00 %
 SR : -1552.73 Hz
 ppmcm : 1.04
 NCproc : -3
 NormInt : 1.000

Spectre RMN ¹⁷O du mélange acétone / benzaldéhyde enrichi en ¹⁷O :

NAME
SOPHIE 0 17 21oct. 94
SAMPLE
CTBBPH



Current Data Parameters
NAME MCOA2104
EXPNO 7
PROCNO 1

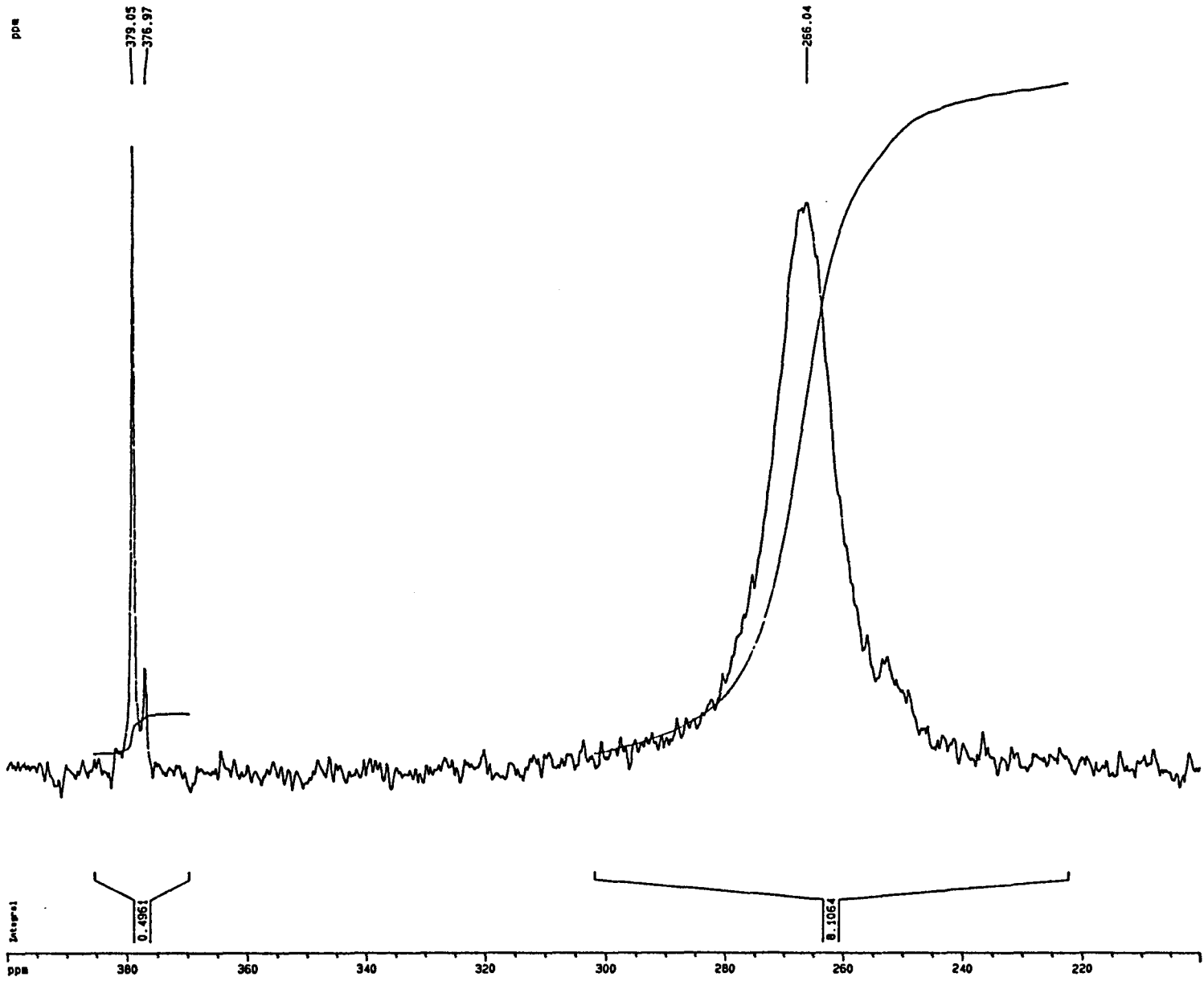
F2 - Acquisition Parameters
Date 941021
Time 9.58
PULPROG zg
SOLVENT D2O
AQ 0.0503644 sec
FIDRES 9.832491 Hz
DN 12.3 usec
RG 32768
NUCLEUS 17O
TL0 13.00 dB
HL1 90 dB
D1 0.5000000 sec
P1 14.0 usec
DE 15.4 usec
SFO1 54.2611040 MHz
SMH 40683.48 Hz
TD 4096
HS 10000
DS 0

F2 - Processing parameters
SI 4096
SF 54.2432634 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 20.00 Hz
GB 0
PC 1.00
SR -1840.61 Hz

1D NMR plot parameters
CX 30.00 cm
F1P 400.000 ppm
F1 21697.30 Hz
F2P 200.000 ppm
F2 10848.65 Hz
PPMCM 6.66667 ppm/cm
HZCM 361.62173 Hz/cm

Spectre RMN ^{17}O de l'acide 2-(E-2-phénylvinyl)benzoïque tricarboylchromone 5d :

NAME
 SOPHIE 0 17 02/11/94
 SAMPLE
 CTBBPH enrichi 0 17



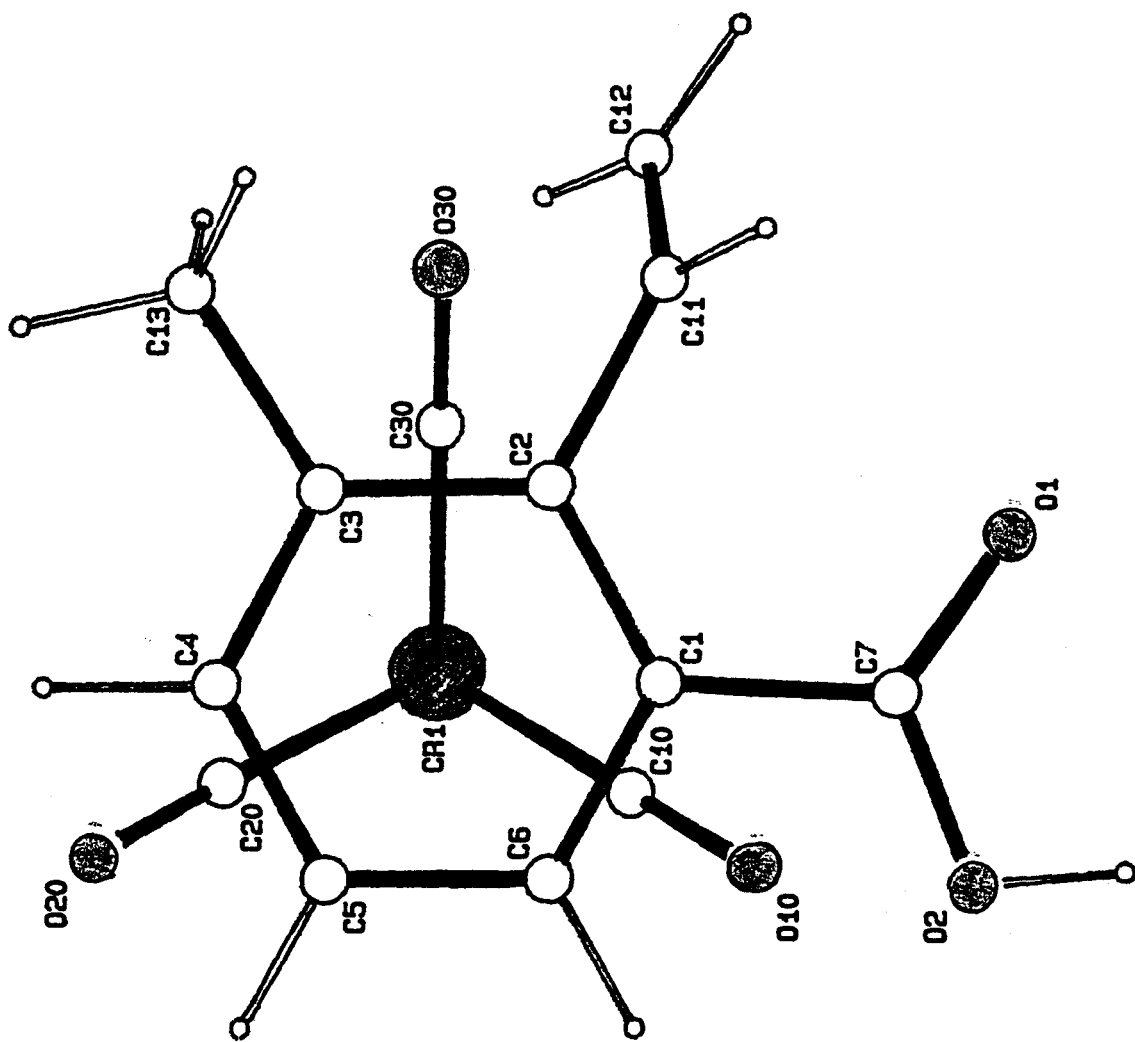
Current Data Parameters
 NAME MCOA02n4
 EXPNO 1
 PROCNO 1

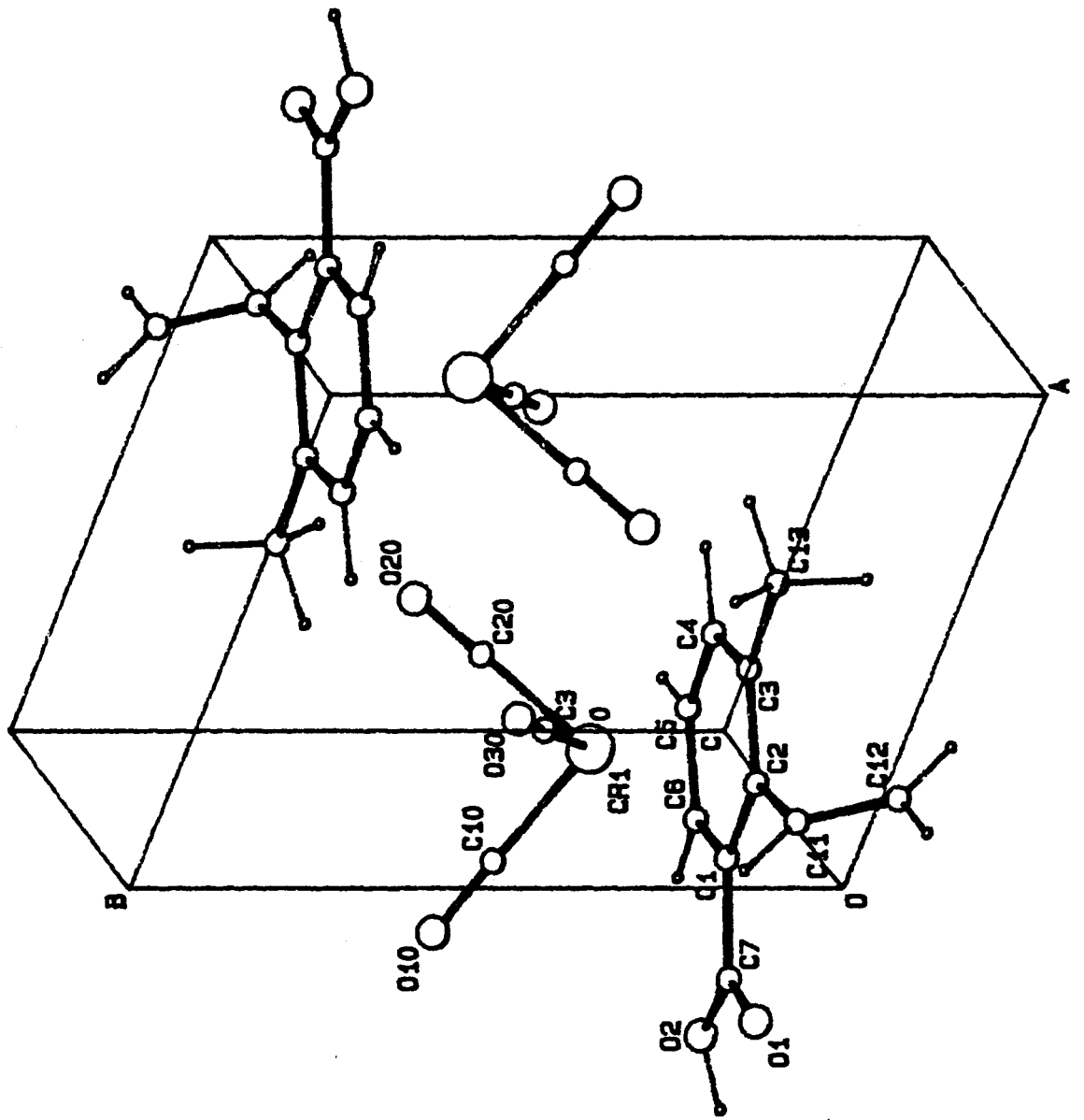
F2 - Acquisition Parameters
 Date 941102
 Time 9.56
 PULPROG zg
 SOLVENT C606
 AQ 0.2013839 sec
 FIDRES 2.483123 Hz
 DM 12.3 usec
 RG 32768
 NUCLEUS 17O
 TL0 13.00 dB
 HL1 90 dB
 D1 0.3000000 sec
 P1 14.0 usec
 DE 15.4 usec
 SFO1 54.2611040 MHz
 SWH 40683.48 Hz
 TD 16384
 NS 498
 DS 0

F2 - Processing parameters
 SI 4096
 SF 54.2434520 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 20.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00
 SR -1652.00 Hz

1D NMR plot parameters
 CX 30.00 ca
 F1P 400.000 ppm
 F1 21697.38 Hz
 F2P 200.000 ppm
 F2 10848.69 Hz
 PPNCH 6.66667 ppm/ca
 HZCM 361.62299 Hz/ca

Spectre RMN ¹⁷O de l'acide 2-(E-2-phénylvinyloxy)benzoïque tricarboxylchrome enrichi en ¹⁷O Sd' :





EXPERIMENTAL

Crystal data

$C_{13}H_{10}O_5Cr$

$M_r = 297.2$

Triclinic

$P\bar{1}$

$a = 6.966(4)\text{\AA}$

$b = 8.993(4)\text{\AA}$

$c = 10.932(4)\text{\AA}$

$\alpha = 96.03(^\circ)$

$\beta = 104.12(16)^\circ$

$\gamma = 104.84(^\circ)$

$V = 631.66\text{\AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 1.568\text{ Mg mm}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71069\text{\AA}$

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 20 - 27^\circ$

$\mu = 8.61\text{ cm}^{-1}$

$T = 293\text{K}$

Block

0.50 x 0.50 x 0.40 mm

Red

Data collection

Phillips PW1100 diffractometer

$\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: none

4992 measured reflections

4728 independent reflections

2094 observed reflections

$[I \geq 3\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0.025$

$\theta_{\text{max}} = 37.3^\circ$

$h = -11 \rightarrow 11$

$k = -14 \rightarrow 14$

$l = 0 \rightarrow 15$

3 standard reflections

frequency: 120 min

intensity variation: none

Refinement

Refinement on F

$R = 0.0475$

$wR = 0.0475$

$S = 3.60$

2094 reflections

172 parameters

H(O) atom from Δ map, H(C) atoms riding at 1.08 \AA

Unit weights applied

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.002$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.35\text{e}\text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = 0.40\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Extinction correction: none

Atomic scattering factors from

International Tables for X-ray

Crystallography (1974, vol.4)

for non H and Stewart, Davidson & Simpson (1965) for H atoms

Computer programs: MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978); SHELX76 (Sheldrick, 1976)

Table 1. *Fractional atomic coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement*

$$\text{parameters } (\text{\AA}^2 \cdot 10^2): U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	2091(1)	3759(1)	2341(1)	35(1)
C10	-41(7)	4623(4)	1832(4)	60(5)
O10	-1383(5)	5146(4)	1511(4)	106(5)
C20	3916(7)	5763(5)	2627(5)	61(6)
O20	4996(6)	6988(4)	2772(4)	86(6)
C30	1932(7)	4077(5)	4005(5)	62(6)
O30	1831(7)	4251(5)	5040(4)	111(6)
C1	223(6)	1489(4)	1190(4)	43(4)
C2	1378(6)	1198(4)	2359(4)	43(4)
C3	3582(6)	1861(5)	2756(4)	49(4)
C4	4537(6)	2768(5)	1988(4)	58(5)
C5	3411(7)	3011(5)	809(4)	66(5)
C6	1259(7)	2363(5)	404(4)	55(5)
C7	-2078(6)	893(4)	722(4)	43(4)
O1	-3124(4)	116(4)	1315(3)	63(4)
O2	-2865(5)	1258(4)	-370(3)	61(4)
C11	340(7)	197(5)	3156(4)	54(5)
C12	734(8)	-1113(6)	3386(5)	77(7)
C13	4924(7)	1632(6)	3982(5)	62(6)

Table 2. Selected geometric parameters (Å,°)

Cr - C10	1.843(5)	C1 - C2	1.423(6)
Cr - C20	1.864(5)	C1 - C6	1.425(6)
Cr - C30	1.847(5)	C1 - C7	1.490(6)
Cr - C1	2.178(4)	C7 - O1	1.226(5)
Cr - C2	2.232(4)	C7 - O2	1.300(5)
Cr - C3	2.245(5)	C2 - C3	1.433(6)
Cr - C4	2.208(5)	C2 - C11	1.494(6)
Cr - C5	2.221(5)	C11 - C12	1.311(7)
Cr - C6	2.206(4)	C3 - C4	1.397(6)
C10 - O10	1.148(6)	C3 - C13	1.502(7)
C20 - O20	1.134(6)	C4 - C5	1.407(6)
C30 - O30	1.148(7)	C5 - C6	1.399(7)
C1 - Cr - C2	37.6(2)	C2 - C3 - C4	119.3(4)
C1 - Cr - C6	37.9(2)	C2 - C3 - C13	122.5(4)
C2 - Cr - C3	37.3(2)	C4 - C3 - C13	118.2(4)
C3 - Cr - C4	36.6(2)	C3 - C4 - C5	122.1(4)
C4 - Cr - C5	37.0(2)	C4 - C5 - C6	119.2(4)
C5 - Fe - C6	36.8(2)	C5 - C6 - C1	120.2(4)
C10 - Cr - C20	87.7(2)	C6 - C1 - C2	120.3(4)
C20 - Cr - C30	90.1(2)	C6 - C1 - C7	117.1(4)
C10 - Cr - C30	89.7(2)	C2 - C1 - C7	122.6(4)
C1 - C2 - C3	118.8(4)	C1 - C7 - O1	122.6(4)
C1 - C2 - C11	121.3(4)	C1 - C7 - O2	114.0(4)
C3 - C2 - C11	119.9(4)	C7 - O2 - HO2	105.7(3)
C2 - C11 - C12	122.2(4)		

Table 3. Fractional coordinates ($\times 10^3$) and isotropic thermal parameters for hydrogen atoms

Atom	X	Y	Z	U
HO2	-429	63	-65	70
HC4	619	330	231	70
HC5	420	369	22	70
HC6	38	252	-51	70
HC11	-77	56	356	70
HC12	-11	-183	383	70
H'C12	189	-147	304	70
HC13	429	192	476	70
H'C13	501	44	391	70
H"C13	650	244	419	70

Table 4. Anisotropic thermal vibration parameters ($\times 10^4$)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	352(3)	295(3)	406(4)	75(2)	54(2)	59(2)
C10	451(24)	365(21)	587(28)	152(20)	144(21)	61(18)
C20	463(25)	447(24)	619(30)	90(22)	98(22)	68(20)
C30	571(28)	418(23)	504(29)	76(21)	96(22)	140(21)
O10	531(20)	614(22)	1073(31)	387(21)	225(20)	273(18)
O20	729(25)	435(19)	1138(34)	113(21)	182(24)	-90(18)
O30	1155(35)	814(28)	511(24)	86(20)	299(23)	330(25)
C1	377(20)	310(18)	366(21)	38(15)	91(16)	66(15)
C2	361(19)	323(18)	355(20)	66(15)	79(16)	87(15)
C3	362(20)	362(24)	471(17)	37(17)	55(16)	141(16)
C4	382(22)	431(23)	583(28)	83(20)	146(20)	87(18)
C5	511(26)	442(23)	531(27)	119(20)	218(22)	101(20)
C6	488(24)	417(22)	397(23)	87(18)	119(19)	107(19)
C7	386(20)	307(18)	390(22)	28(16)	52(17)	104(16)
O1	378(16)	613(20)	555(20)	160(16)	101(14)	49(14)
O2	424(17)	644(21)	518(19)	161(16)	-18(14)	59(15)
C11	465(24)	441(23)	411(23)	111(18)	96(19)	66(19)
C12	675(33)	498(27)	648(33)	213(24)	122(26)	78(24)
C13	439(25)	529(27)	613(31)	146(23)	-23(22)	120(21)