

JOM 23636

Déprotonation des allylbenzènes chrometricarbonyle en milieu basique. Etude RMN ^1H et ^{13}C et réactivité des anions allyliques: influence électronique et stérique du groupement chrometricarbonyle

M.C. Sénéchal-Tocquer, D. Senechal, J.Y. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro

Laboratoire de chimie des organométalliques et biologique, U.R.A. CNRS 415, I.U.T. Lannion, Université de Rennes I, B.P. 150, 22302 Lannion (France)

M. Gruselle, C. Cordier et G. Jaouen

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, U.A. 403, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex (France)

(Reçu le 25 janvier 1993; révisé le 27 février 1993)

Abstract

^1H and ^{13}C NMR study of allylic anions obtained in basic media from allylbenzene $\text{Cr}(\text{CO})_3$ and propenylbenzene $\text{Cr}(\text{CO})_3$ or $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ is reported. A comparison with uncomplexed anions literature results allows to specify the structure of the anion and the electronic effect of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group. About NMR study of the diarylpropenide anions $\text{Cr}(\text{CO})_3$ or $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ suggests that a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group migrates toward the allylic system. Finally the addition of RX derivatives on these anions is reported.

Résumé

Les anions allyliques obtenus en milieu basique à partir de l'allylbenzène chrometricarbonyle et des propénylbenzènes mono et dicomplexés ont été étudiés par RMN ^1H et ^{13}C . Une comparaison avec les résultats obtenus en série non complexée permet de préciser la structure de ces anions et l'influence électronique du ou des groupements chrometricarbonyle. L'étude RMN effectuée à température ambiante sur les anions allyliques issus des propénylbenzènes mono et dicomplexés permet de postuler une migration du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Finalement une étude de l'addition des dérivés RX sur ces anions est présentée.

1. Introduction

Ces dernières années, de nombreux travaux ont montré l'intérêt que présente l'utilisation des carbanions α -benchrotréniques en synthèse [1]. Parallèlement, diverses études ont tenté de préciser la nature et le degré de l'influence du groupement chrometricarbonyle sur ces entités.

Si l'accroissement de l'acidité cinétique par la complexation est un fait bien établi, en particulier à partir de mesures cinétiques [2], la nature et le degré de la stabilisation du carbanion formé demeurent un sujet de discussion. D'une comparaison des valeurs de pK_a

des diphenylméthanes nitré et complexé, Terrier *et al.* [3] concluent à la prédominance d'une stabilisation par un effet inductif attracteur passant essentiellement par l'intermédiaire des liaisons σ . Cecon *et al.* [2,4] sur la base d'une étude RMN ^1H et ^{13}C consacrée aux anions des di et triphénylméthanes chrometricarbonyle, constatant le renforcement de la barrière de rotation $\text{C}_1\text{-C}_{\text{ipso}}$, proposent pour les carbanions α -benchrotréniques une structure η^5 -cyclohexadiénique sans déformation du cycle benzénique. L'anion du diphenylméthane dicomplexé présente par contre une barrière de rotation affaiblie par rapport à celle du substrat libre [5].

En relation avec une étude sur la régiosélectivité de l'addition en milieu basique de dérivés carbonylés sur

Correspondence to: Dr. M.C. Senechal-Tocquer.

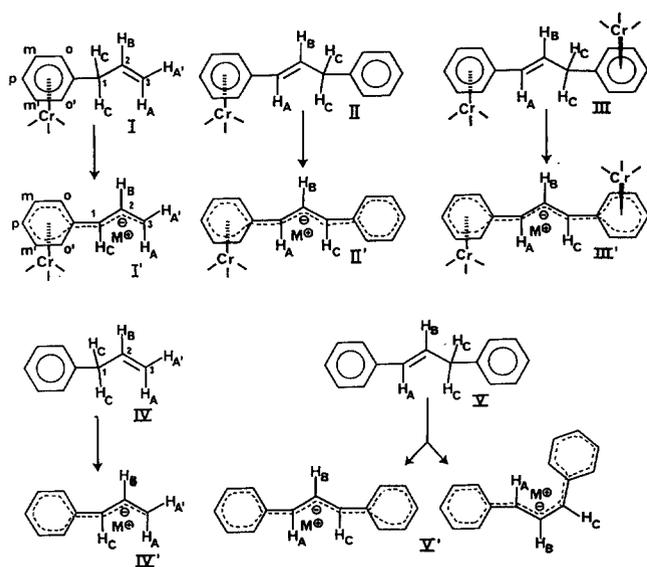


Schéma 1.

l'allylbenzène chrometricarbone et ses dérivés naturels complexés [6], nous présentons ici une étude RMN ^1H and ^{13}C des anions allyliques chrometricarbone (Schéma 1).

Les entités non complexées correspondantes ont été étudiées par plusieurs auteurs, et diverses barrières de rotation ont été déterminées [7]. Une comparaison avec ces données devrait permettre d'obtenir des informations complémentaires sur la structure des anions complexés et d'évaluer l'importance du transfert de charge du système allylique vers le groupement chrometricarbone.

Tirant parti de cette étude, nous tenterons de préciser l'importance relative de l'influence stérique et électronique du groupement chrometricarbone pour interpréter la régiosélectivité de l'addition des dérivés RX. Nous évoquerons également la capacité que possède le groupement chrometricarbone à évoluer vers le fragment allylique de ces anions.

2. Etude RMN ^1H et ^{13}C

Les anions I', II', III' (Schéma 1) ont été obtenus directement dans le tube RMN, maintenu sous atmosphère d'argon, en solution dans le THF- d_8 sous l'action à température ambiante de l'amidure de bis(triméthylsilyl) de Li ou de Na. L'ajout d'une faible quantité de benzène- d_6 permet d'obtenir une meilleure

TABLEAU 1. Déplacements chimiques ^1H des allylbenzènes et anions figurant au Schéma 1 ^a

	H_p	H_m	$\text{H}_{m'}$	H_o	$\text{H}_{o'}$	H_C	H_B	$\text{H}_{A'}$	H_A
I ^b			5.03–5.56			3.1	5.66–6.33	5.09–5.56 ^f	5.09–5.56 ^f
I' ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$)	4.52	4.95	4.85	4.27	3.94	4.33 ($J = 11.4$)	6.49 ($J = 16.5$) ($J = 11.4$) ($J = 9.9$)	4.11 ($J = 9.9$) ($J = 3.2$)	4.25 ($J = 16.5$) ($J = 3.2$)
I' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$)	4.63	5.04	4.96	4.41	4.08	4.45 ($J = 12.2$)	6.63 ($J = 16.5$) ($J = 12.2$) ($J = 9.8$)	4.11 ($J = 9.8$) ($J = 2.5$)	4.37 ($J = 16.3$) ($J = 2.9$)
IV ^b	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	3.36	5.67–6.36	4.97	5.2
IV' ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$) [7a] ^c	5.7	6.6	6.6	6.3	6.3	4.12 ($J = 12.2$)	6.7 ($J = 15.4$) ($J = 12.2$) ($J = 9.4$)	2.74 ($J = 9.4$) ($J = 3.2$)	3.10 ($J = 15.4$) ($J = 3.2$)
II	5.2 7.1	5.4 7.1	5.4 7.1	5.4 7.1	5.4 7.1	3.36 ($J = 6.7$)	6.24 ($J = 15.6$) ($J = 6.7$)		5.93 ($J = 15.6$)
II' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$)	4.50 6.64	5.10	4.90 6.9–7.1	4.60	4.10	5.40 ($J = 14.7$)	7 ($J = 14.7$) ($J = 11.7$)		4.30 ($J = 11.7$)
III			5.3–5.2			3.1 ($J = 6.4$)	6.1		5.9 ($J = 15.5$)
III' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$)	4.64	5.38	5.38	4.95	4.95	4.5 ($J = 13.1$)	7.2 ($J = 13.1$)		4.5 ($J = 13.1$)
V	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	3.5 ($J = 5.9$)	6.4		6.4
V' ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$) ^d [7e]	5.89	6.54	6.54	6.54	6.54	4.63 ($J = 13$)	7.22 ($J = 13$)		4.63 ($J = 13$)
V' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$) ^e [7f]	5.96		6.8–6.4			4.71 ($J = 12.9$)	7.31 ($J = 12.9$)		4.71 ($J = 12.9$)

^a Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimés en ppm avec le TMS comme référence et les constantes de couplage en Hz. Solvant THF plus quelques gouttes de C_6D_6 . ^b Solvant CDCl_3 . ^c Solvant THF température 5°C. ^d Solvant THF température 30°C. ^e Solvant 15% d'éther de méthyle et de tertio-butyle/85% d'ammoniac liquide, température -30°C. ^f Signal masqué par les hydrogènes aromatiques.

résolution des spectres RMN. Les groupements méthyle de la base résonnant à champ fort, il n'y a aucune interférence avec les signaux des anions I', II', III'. La formation des anions est quantitative dans ces conditions. Notons que les spectres ^{13}C de II' et III' ont été obtenus respectivement à 0 et -20°C . Nous avons constaté que ces entités évoluent à température ambiante durant le temps d'enregistrement (une nuit). Nous reviendrons plus tard sur ce point.

Les attributions RMN ^1H de I', II' et III', et des carbures complexés correspondant figurent au Tableau 1. Dans ce même tableau, nous avons fait figurer, pour comparaison, les données relatives aux dérivés non complexés IV, IV', V et V' (Schéma 1) obtenues dans la littérature [7]. Les résultats du ^{13}C des allylbenzènes et des propénylbenzènes libres et complexés et des anions correspondant, sont reportés au Tableau 2.

La morphologie des spectres et les valeurs des déplacements chimiques (Tableaux 1, 2) sont compatibles avec des anions allyliques où le groupement chrometricarbyone reste localisé au niveau du ou des cycles benzéniques (Schéma 1). Remarquons tout d'abord que la résonance des protons et des carbones de I' apparaît peu sensible à la nature du cation associé. Une constatation identique a été faite en série non complexée pour les spectres du proton [7a,8] *. Sur la base des constantes de couplage $J(\text{H}_\beta\text{H}_\gamma)$ pour I' et

IV' (Tableau 1), à température ambiante, on peut attribuer à l'anion I' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ou Li^+), comme en série non complexée, la configuration *trans* (Schéma 1) thermodynamiquement favorisée.

Pour les anions II' et III', nous ne mettons pas en évidence, à température ambiante, les signaux relatifs aux isomères *trans-cis* [9] *. Cet isomère a pourtant été détecté, en faible quantité, il est vrai ($\sim 7\%$), en série non complexée [7f,7g]. Outre ce dernier aspect, la monocomplexation des anions libres provoque un glissement important vers les champs faibles des protons H_A et H_A' de I' et du proton H_C de II': $\delta(\text{H}_\text{A}) \text{I}'(\text{Li}^+) - \delta(\text{H}_\text{A}) \text{IV}'(\text{Li}^+) = 1.15$, $\delta(\text{H}_\text{A}') \text{I}'(\text{Li}^+) - \delta(\text{H}_\text{A}') \text{IV}'(\text{Li}^+) = 1.25$, $\delta(\text{H}_\text{C}) \text{II}'(\text{Na}^+) - \delta(\text{H}_\text{C}) \text{V}'(\text{Na}^+) = 0.69$ ppm.

Une tendance identique, c'est à dire le déblindage du C_3 pour I' et II' apparaît au niveau du spectre de ^{13}C : $\delta(\text{C}_3)\text{I}'(\text{Li}^+) - \delta(\text{C}_3)\text{IV}'(\text{Li}^+) = 29.1$, $\delta(\text{C}_3)\text{II}'(\text{Na}^+) - \delta(\text{C}_3)\text{V}'(\text{Na}^+) = 19.1$ ppm. Par contre les protons H_C de I' et H_A de II', et dans une certaine mesure les carbones 1 de I' et de II' apparaissent moins sensibles à la complexation: $\delta(\text{H}_\text{C})\text{I}'(\text{Li}^+) - \delta(\text{H}_\text{C}) \text{IV}'(\text{Li}^+) = 0.21$, $\delta(\text{H}_\text{A})\text{II}'(\text{Na}^+) - \delta(\text{H}_\text{A})\text{V}'(\text{Na}^+) = -0.41$, $\delta(\text{C}_1)\text{I}'(\text{Li}^+) - \delta(\text{C}_1)\text{IV}'(\text{Li}^+) =$

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

TABLEAU 2. Déplacements chimiques ^{13}C des allylbenzènes et anions figurant au Schéma 1 ^a

	C_p	C_m	C_m'	C_o	C_o'	C_i	C_1	C_2	C_3	CO
I ^b	90.7	92.7	92.7	93.5	93.5	111	38.6	134	118.2	233
I' ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$) ^c	72	99	99	91	74.5	136	69	134	94.8	238.1
I' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$) ^c	73	100	100	89	76	136	70.7	135	95	240
IV ^b	126.4	129	129	128.7	128.7	140	40.7	138.3	115	...
IV' ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$) [7b]	110.2	128.4	128.4	117.9	117.3	148.7	77.3	137.5	65.7	...
II ^d	92.6 127.2	92.0 129.4	92.0 129.4	95.0 129.7	95.0 129.7	108.5 140.6	133.4	128.8	39.9	234.5
II' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$) ^{e,c}	71.8 111.0	98.7 128.0	98.7 128.0	88.6 122.4	78.1 122.4	136.6 142.3	101.1	127.8	109.4	242.2
III ^d	95.0 92.5	94.3; 94.4; 91.8				107.0 112.1	130.5	130.41	38.2	234.1 234.2
III' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$) ^{e,f}	81.1	99.4	99.4	82.3	82.3	131.6	93.2	130.1	93.2	238.4
V ^d		126-128				138.0 140.5	131.0	129.0	39.3	
V' ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$) [7f] ^g	112.1	128.9	128.9	118.5	118.5	146.9	90.3	129	90.3	

^a Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm avec le TMS comme référence. ^b Spectres enregistrés dans CDCl_3 . ^c Spectres obtenus dans le THF d_6 avec pour référence D_2SO_4 . ^d Spectre enregistré dans le THF d_6 . ^e Température d'enregistrement 0°C . ^f Température d'enregistrement -20°C . ^g Température d'enregistrement -10°C - Solvant: 15% [$^2\text{H}_3$] méthyl t-butyl éther/85% ammoniac liquide.

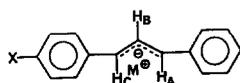


Schéma 2.

– 8.3, $\delta(C_1)$ II' (Na^+) – $\delta(C_1)V'$ (Na^+) = 10.8 ppm. Ces constatations générales, sensibilité des protons H_A et des C_3 , et relative insensibilité des protons H_C et des C_1 , ont déjà été mises en évidence lors d'une étude 1H et ^{13}C réalisée par Bushby et Ferber sur des anions-1,3 diarylpropénides diversement substitués en *para* sur un des cycles benzéniques [7f] (Schéma 2).

Un calcul de densité de charge et des relations de Hammett acceptables confirment ces tendances [7f]. Les différences de déplacement chimique 1H et ^{13}C reportées plus haut pour les carbones 3 et les protons H_A et $H_{A'}$ (H_C pour II'), entre les séries complexée et non complexée, indiquent donc l'existence d'un transfert de charge important du système allylique vers le noyau benzénique complexé, avec pour conséquence une densité électronique plus importante au niveau du carbone 1 de I' et II'. Le caractère de double liaison de la liaison C_3-C_2 pourrait s'en trouver renforcé. Ainsi, le spectre RMN 1H du sel de sodium de I' reste inchangé entre 25 et 67°C tandis que celui du dérivé non complexé IV' (Na^+) évolue vers l'équivalence des protons H_A et $H_{A'}$ (température de coalescence 95°C) [7a].

De même, l'augmentation des constantes de couplage $J(H_A-H_B)$, $J(H_{A'}-H_B)$ pour I' et $J(H_B-H_C)$ pour II' sous l'effet de la complexation, pourrait être le reflet du même phénomène [10] (comparer les valeurs pour I' et II' à celles de IV' et V', Tableau 1). A l'opposé, le déplacement chimique des protons et des carbones équivalents de l'anion symétrique dicomplexé III' apparaît beaucoup moins sensible à la présence des deux groupements chrometricarbylone attracteurs d'électrons: $\delta(H) III' (Na^+) - \delta(H)V' (Na^+) = -0.21$ (Tableau 1), $\delta(C) III' (Na^+) - \delta(C)V' (Na^+) = 2.9$ ppm (Tableau 2). D'autre part, la formation des anions allyliques I', II', III', à partir des dérivés allyliques neutres correspondant, se traduit, comme en série non complexée, par le blindage des protons aromatiques et des carbones *ortho* et *para*. Cependant, on observe, dans cette partie des spectres une différence essentielle entre les anions monocomplexés, et les anions dicomplexé et libre. En effet, la monocomplexation provoque, à température ambiante, l'inéquivalence des protons *ortho* et *méta* de I' et II' et des carbones *ortho* de I' et de II'. Le spectre RMN 1H de I' (Na^+) reste inchangé de 25 à 67°C, tandis qu'en série non complexée [7a], il est nécessaire pour observer l'inéquivalence des protons *ortho* de l'anion IV' d'abaisser la

température jusqu'à – 58°C ($T_C = 31^\circ C$). De même, pour l'anion non complexé V' (Li^+), l'inéquivalence des protons *ortho* et *méta* n'est observée qu'à – 60°C et celle des carbones *ortho* à – 40°C [7d]. Par contre, pour l'anion dicomplexé III', ces mêmes protons et ces mêmes carbones sont équivalents à température ambiante.

L'inéquivalence des protons *ortho* et *méta* de I' et de II' et des carbones *ortho* de I' et II' indiquent, dans ces cas, un accroissement de l'énergie de rotation autour de la liaison C_1-C_{ipso} , ce que l'on peut traduire par un renforcement du caractère de double liaison (Schéma 1), compatible avec un transfert d'électrons important du système allylique vers le noyau benzénique complexé. Pour le composé dicomplexé, le transfert d'électrons, réparti symétriquement vers les deux noyaux benzéniques complexés, ne provoque pas un renforcement suffisant de la barrière de rotation pour observer à température ambiante, la différenciation des protons *ortho* et *méta* et des carbones *ortho*. Notons que la différence de comportement entre la série mono et dicomplexée a déjà été observée par McGlinchey *et al.* pour les anions issus du diphénylméthane [5].

L'importance du transfert de charge, induit par la monocomplexation, déjà bien appréhendée par le déplacement chimique des protons H_A et $H_{A'}$ de I' et H_C de II', peut être évaluée également en considérant le déplacement chimique de l'hydrogène *para* du cycle non complexé de II' (Schéma 1). Il est admis pour ces systèmes que l'évolution des déplacements chimiques des hydrogènes *para* en fonction de la substitution reflète correctement les variations de densité de charge [7f]. Ainsi une bonne corrélation de Hammett a été obtenue à partir des résultats de Bushby et Ferber pour les anions issus des diphényl-1,3 propènes mono substitués en *para* (Schéma 2).

Bien que les résultats de ces auteurs ont été obtenus dans un mélange d'ammoniac liquide et d'éther de méthyle et de tertio-butyle, et les nôtres dans le THF, il paraissait tentant d'utiliser ces données pour situer l'influence attractrice du groupement chrometricarbylone par rapport à celle d'autres groupements. Cette comparaison peut paraître justifiée dans la mesure où il a été noté que l'effet de solvant entre l'ammoniac liquide et le THF est négligeable [10]. On peut d'ailleurs constater que les valeurs des déplacements chimiques des hydrogènes correspondant à l'anion V' obtenues par divers auteurs dans le THF [7c,d] sont peu différentes de celles reportées par Bushby et Ferber (Tableau 1).

L'incorporation de la valeur du déplacement chimique de l'hydrogène *para* de II' dans la corrélation de Hammett issue des résultats de Bushby et Ferber [7f]

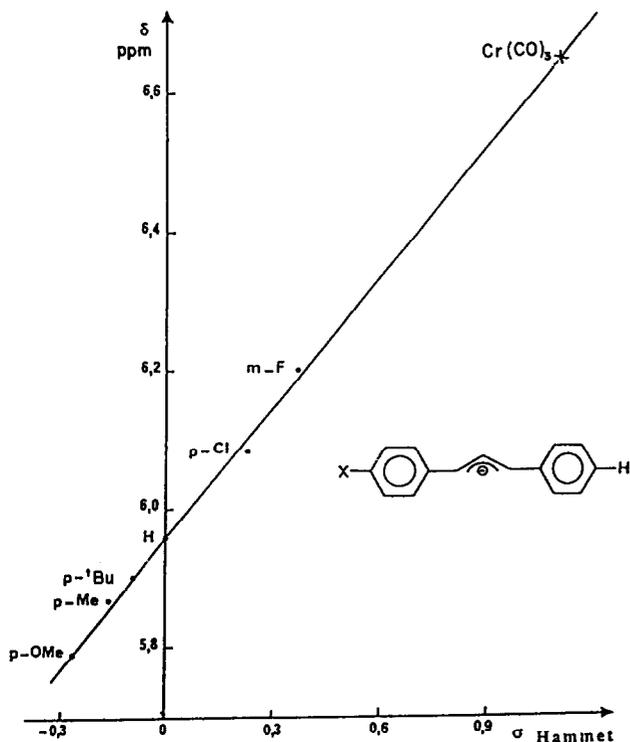


Fig. 1.

(Fig. 1) permet d'attribuer au "substituant" $\text{Cr}(\text{CO})_3$ une constante de 1.1. Cette valeur supérieure au σ attribué au groupement NO_2 (0.76) et proche du σ^- (1.24) de ce même groupement reflète la capacité exceptionnelle du groupement chrometricarbone à transférer les électrons du système allylique. Notons que la valeur trouvée ici est proche de celle déterminée par Eaborn *et al.* lors d'une étude cinétique portant sur l'action de la potasse alcoolique sur les benzyltriméthylsilanes libre et complexé, une réaction où une fraction de charge négative importante existe dans l'état de transition sur le carbone benzylique [12].

Sans pour autant rejeter l'idée d'une participation d'un effet inductif propre au groupement chrometricarbone, il apparaît au vu de ces résultats que le transfert implique le système π du cycle benzénique complexé, comme l'ont déjà proposé Ceccon *et al.* pour l'anion issu du diphenylméthane monocomplexé [2,4].

Le renforcement par la complexation de la barrière de rotation entre les carbones C_{ipso} et C_1 pour I' et II' , entre les carbones C_2 et C_3 pour I' , permettent de proposer pour les anions allyliques monocomplexés une structure au fort caractère η^5 -cyclohexadiényle, et possédant également un caractère de double liaison important entre les carbones 2 et 3 (Schéma 3).

Ce schéma est également en accord avec la valeur du déplacement chimique des carbones *ipso* qui pour-

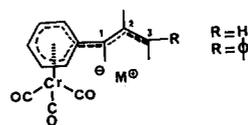


Schéma 3.

TABLEAU 3. Fréquence IR $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ trépiéd^a

I	1965	1891 ^b
I' ($M^+ = \text{Li}^+$)	1913	1823, 1804, 1800, 1788 ^{b,c}
I' ($M^+ = \text{Na}^+$)	1912	1825, 1813, 1797, 1777 ^c
II	1964	1890
II' ($M^+ = \text{Na}^+$)	1915	1821
III	1964	1889
III' ($M^+ = \text{Na}^+$)	1941	1927 1853

^a Solvant THF. ^b Pour le paraméthoxyallylbenzène chrometricarbone dans le DMSO, $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1955, 1870 \text{ cm}^{-1}$. idem $+^t\text{BuOK}$: 1890, 1795, 1765 cm^{-1} . ^c La multiplication des bandes pourrait refléter l'existence de plusieurs espèces (anion-cation) en équilibre.

raient indiquer une décooordination partielle de cette position [4]. Les fréquences IR des carbonyles, reportées au Tableau 3, montrent également qu'une part importante de la charge négative est délocalisée sur les carbonyles du trépiéd. La diminution des fréquences, lorsque l'on passe du produit neutre à l'anion, traduit une plus grande densité électronique au niveau des orbitales π^* du CO ce qui traduit une plus grande rétrodonation des orbitales occupées du métal vers les orbitales π^* du carbonyle. Dans le cas du composé dicomplexé III' la délocalisation de la charge s'effectuant à part égale vers les deux noyaux benzéniques complexés, le caractère η^5 -cyclohexadiényle doit être moins prononcé. Il n'est donc pas étonnant d'observer pour les fréquences IR des carbonyles du trépiéd des valeurs plus élevées $\Delta\nu(III, III') = 23$ contre $\Delta\nu(II, II') = 39 \text{ cm}^{-1}$ pour le vibreur de fréquence la plus élevée.

3. Evolution du spectre RMN des anions correspondant aux diphenyl-1,3 propènes mono et dicomplexé. Possibilité d'une migration du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ vers le fragment allylique

Les spectres RMN ^{13}C des diphenylpropènes mono ou dicomplexé obtenus sous argon en présence d'amidure de bis (triméthylsilyl) de sodium dans le THF- d_8 à température ambiante après une nuit d'accumulation sont complexes et ne correspondent pas à ceux attendus pour les anions II' et III' (Schéma 1). Un enregistrement ^1H réalisé alors permet de mettre en

TABLEAU 4. Comparaison des déplacements chimiques du dérivé allylique inconnu et de l'anion du diphenyl-1,3 propène

Anion du diphenyl-1,3 propène (Li ⁺ , THF) [7e,14 *]	7.22 (t, H _B , J = 13 Hz); 6.54 (m, H _{ortho} et H _{méta}); 5.89 (t, H _{para}); 4.63 (d, H _A ou H _C , J = 13 Hz)
Entité observée (THF)	7.2 (d, H _{ortho}); 7 (t, H _{méta}); 6.7 (t, H _{para}); 6.05 (t, H _B , J = 11 Hz); 3.15 (d, H _A ou H _C , J = 11 Hz)

évidence, dans les deux cas, la présence d'un dérivé allylique ne présentant pas de noyau benzénique complexé. On observe également des signaux de plus faible intensité correspondant aux diphenyl-1,3 propène [13].

Les signaux correspondant au dérivé allylique inconnu présentent la même morphologie que ceux de l'anion V' (Schéma 1). Une comparaison des déplacements chimiques des protons H_A (ou H_C) et H_B (Tableau 4) montre que l'espèce formée à partir de II' ou III' ne correspond pas à cette entité. On observe par rapport à l'anion non complexé V' un blindage des protons du système allylique.

Le glissement de plus de 1 ppm (1.45 pour H_A (H_C) et 1.15 pour H_B) constaté, ainsi que la diminution de la valeur de la constante de couplage J(H_A-H_C) (2 Hz), permettent d'envisager la coordination de cette partie de la molécule par l'atome de chrome.

Bien qu'il puisse paraître délicat, à partir des seuls spectres du proton, de proposer une structure pour cette entité, on peut raisonnablement penser que le groupement Cr(CO)₃ s'y trouve impliqué. Cependant, l'entité obtenue avec Cr(CO)₃ étant à 16 e⁻, une molécule de THF-d₈ pourrait être mise à contribution pour stabiliser ce complexe (Schéma 4) [15].

La complexation du système allylique par le groupement Cr(CO)₃ THF permet de rendre compte de l'équivalence des protons H_A et H_C, et également de celle des protons *ortho* et *méta* des deux cycles benzéniques.

Finalement, le glissement vers les champs forts des protons *ortho*, *méta* et *para* (Tableau 4) montre que la complexation en impliquant les électrons π du système allylique, diminue la possibilité de délocalisation de la charge vers les cycles benzéniques.

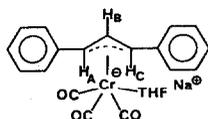


Schéma 4.

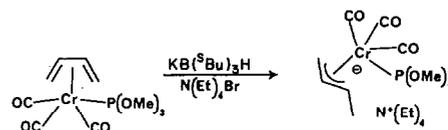


Schéma 5.

Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes, où un anion allylique intervient comme ligand. A l'appui de la structure proposée, notons que récemment Dewan *et al.* [16] on isolé un complexe allylique du chromecarbone stable obtenu par réduction du butadiène complexé correspondant par le K-sélectride (Schéma 5).

Remarquons également que Ceccon *et al.* ont décrit la migration du groupement chrometricarbone d'un cycle benzénique vers un anion pentadiényl [17].

Les résultats décrits ici pourraient constituer le premier exemple d'une migration d'un groupement chromecarbone d'un noyau benzénique vers un anion allylique [18].

4. Régiosélectivité de l'addition des dérivés RX sur l'allylbenzène chrometricarbone en milieu basique

L'étude de l'addition des dérivés RX sur les anions allyliques monosubstitués a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux eu égard à l'importance synthétique que revêt le contrôle de la régiosélectivité de ces réactions [19]. Diverses solutions ont été proposées pour favoriser la formation unique de produits linéaires, par exemple pour synthétiser par couplage allylique des unités diéniques 1-5 présentes dans les squelettes terpéniques [19]. Sous contrôle cinétique, plusieurs facteurs pouvant induire une régiosélectivité ont été mis en évidence. Citons: (i) la nature de l'association métal-dérivé allylique [20]; (ii) la différence de densité électronique ou des valeurs des coefficients des orbitales atomiques des carbones α et γ (ou 1 et 3) dans la HO [21]; (iii) la différence d'encombrement stérique des positions α et γ [21b].

En série de l'allylbenzène, Tanaka *et al.* ont étudié de manière exhaustive la régiosélectivité de l'addition des divers dérivés RX (R = CH₃, C₂H₅, ⁱPr, ^tBu; X = Br, I, OTs) sur les ions allyliques correspondants générés par le butyllithium dans l'éther en présence ou non d'agent complexant ou solvantant [22] (Schéma 6).

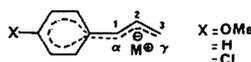


Schéma 6.

Bien que l'étude de ces auteurs soulève la complexité du problème, plusieurs tendances générales peuvent être retenues. Quelles que soient les conditions réactionnelles, on observe une réactivité très marquée de la position α même pour des dérivés RX encombrés ($R = iPr$). Cette constatation est en accord avec un contrôle électronique de la réactivité, impliquant une densité électronique plus importante au niveau du carbone α . Par contre, l'encombrement stérique du radical R ne joue aucun rôle déterminant. Dans l'éther, en présence ou en absence de TMEDA, on observe même un accroissement de la proportion de produit ramifié (attaque α) lorsque l'encombrement stérique augmente.

D'autre part, la réactivité de la position α est globalement diminuée par la présence d'un groupement méthoxy en *para* donneur d'électrons et exaltée par celle d'un chlore attracteur d'électrons (Schéma 6).

Un calcul théorique confirme cette tendance: un groupement donneur (accepteur) accroît (diminue) la densité électronique du système allylique. Cette influence se fait beaucoup plus sentir au niveau du carbone γ [22b].

D'autre part, l'action de $tBuBr$ constitue un cas particulier dans la mesure où cet électrophile induit un transfert d'électrons conduisant à un radical allylique (solvant éther ou éther-TMEDA) [22a]. On observe alors une réactivité plus importante de la position γ . L'ajout de HMPT, ou la présence d'un chlore en *para* supprime la voie radicalaire. Le processus ionique reprenant son cours, on obtient de nouveau une régiosélectivité α très marquée.

Nous appuyant sur ce travail, nous avons voulu, en relation avec l'étude RMN précédente, préciser l'influence du groupement chrometricarboyle sur la régiosélectivité de l'addition.

La complexation devrait par son effet électronique, favoriser a priori la réactivité de la position α (attaque au niveau du carbone 1).

L'anion allylique complexé I' (Schéma 7) a été obtenu dans le THF ou dans l'éther éthylique par l'action du butyllithium à 0 ou 20°C.

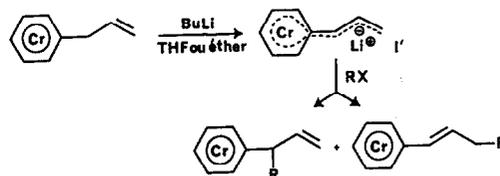


Schéma 7.

Il convient de noter que l'obtention de l'anion allylique non complexé dans l'éther nécessite un chauffage de deux heures à ébullition [22b]. Cette différence de réactivité est le reflet de l'influence électronique du groupement chrometricarboyle sur l'acidité des protons benzyliques.

Les résultats de l'addition des dérivés RX, figurent au Tableau 5. Les isomères ramifiés et linéaires (attaque α , attaque γ) étant pour $R = CH_3, C_2H_5$, difficilement séparables par chromatographie sur plaques de gel de silice, nous avons déterminé les pourcentages par RMN 1H .

Nous avons reporté dans le même tableau, pour comparaison, les résultats obtenus par Tanaka *et al.* en série non complexée, dans les mêmes conditions que les nôtres.

Il est clair au vu de ces résultats que la complexation modifie très fortement la régiosélectivité de l'addition des dérivés RX.

A l'exception du triméthylchlorosilane [23] qui donne le même résultat dans les deux séries, on peut constater que la complexation accroît ou favorise uniquement la formation de produits linéaires (attaque γ) (Schéma 7). Ainsi, dans l'éther ou le THF les bromures d'isopropyle ou de tertiobutyle donnent 100% d'attaque en position γ , résultats qui correspondent à une quasi inversion de la régiosélectivité par rapport à la série non complexée.

La réactivité de l'iodure de méthyle et du bromure d'éthyle dépend du solvant utilisé. Ainsi l'iodure de méthyle et le bromure d'éthyle donnent, dans le THF, une majorité d'attaque en position α , tandis que l'éther favorise la régiosélectivité opposée. Pour ces deux

TABLEAU 5. Action des dérivés RX sur l'allylbenzène chrometricarboyle (% $\alpha \pm 5\%$)

		CH ₃ I	C ₂ H ₅ Br	(CH ₃) ₂ CHBr	(CH ₃) ₃ CBr	(CH ₃) ₃ SiCl
I'	THF	65 (40%) ^a	62 (53%) ^a	0 (40.5%) ^a	0 (48%) ^a	0 (25%) ^a
	Ether	46 (61%) ^a	10 (40.4%) ^a	0 (33%) ^a	0 (40%) ^a	
IV'	THF	84				0 [23]
	Ether	54 [22b]	89 [22b]	94 [22b]	73 [22a]	

^a Rendement de la réaction de condensation.

électrophiles également, la complexation favorise la réactivité de la position γ . Cette influence apparaît plus particulièrement importante pour l'addition du bromure d'éthyle dans l'éther.

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, plusieurs facteurs peuvent induire la régiosélectivité de l'addition des dérivés RX sur les anions allyliques. Avant de discuter de l'influence de la complexation, il paraissait impératif de préciser la nature du mécanisme de la réaction. Il ressort, en effet, des travaux de Tanaka *et al.* [22a] qu'un mécanisme par transfert d'électrons favorise la formation des produits linéaires. On ne pouvait donc exclure a priori que la variation de la régiosélectivité observée ici soit la conséquence d'un tel processus. Nous pensons cependant que la complexation, en diminuant la densité électronique globale de la partie allylique, doit défavoriser le transfert d'électrons. Tanaka *et al.* ont montré clairement qu'un substituant attracteur d'électrons en *para* inhibe cette évolution du carbanion. Notons d'autre part que Davies *et al.* ont reporté que la complexation, en stabilisant les carbanions benzyliques supprime à -40°C la transposition de Wittig des éthers de benzyle et de méthyle, une réaction qui implique la transformation du carbanion en radical anion [24]. Pour ces raisons, il nous paraît raisonnable d'interpréter nos résultats, même pour l'action du bromure de tertio-butyle, sur les bases d'un mécanisme ionique.

Dans ce contexte, la complexation par son effet attracteur, accroît la dissymétrie électronique au niveau du système allylique en induisant un transfert des électrons du carbone γ vers le carbone α . Le groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ devrait donc favoriser par son effet électronique, la formation de produits ramifiés. Une évolution de la régiosélectivité opposée étant observée (Tableau 5), il faut donc admettre qu'un autre facteur propre à la présence du groupement métallique s'oppose au contrôle électronique de la réaction. La diminution, voire l'absence d'attaque en position α lorsque l'encombrement stérique de R croît, nous permet de penser que ce facteur est essentiellement d'origine stérique.

L'accroissement des contraintes stériques engendré par la complexation dans "l'état de transition α " en partie déconjugué [25*] produit une diminution de l'attaque sur le carbone α pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et inhibe cette réactivité pour $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ et $\text{R} = {}^t\text{Bu}$. La réaction s'effectue alors uniquement via un "état de transition γ " (Schéma 8) moins sujet aux contraintes stériques.

L'effet plus important observé dans l'éther, qui se traduit en particulier par le fort pourcentage d'attaque en position γ pour le bromure d'éthyle, pourrait être lié à la plus grande association du lithium avec la

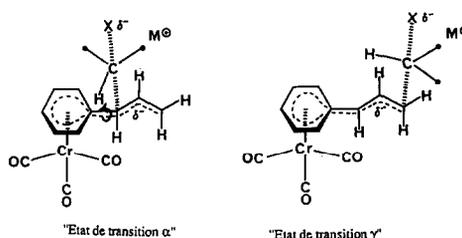


Schéma 8.

partie allylique dans l'état initial ou les états de transition, avec pour conséquence un accroissement des contraintes stériques.

L'intervention de l'encombrement stérique du groupement chrometricarbone, largement évoquée pour rendre compte de la stéréochimie *anti* observée pour des réactions mises en oeuvre dans la série des cycles orthocondensés [1], a été également retenue pour expliquer la réactivité de certaines réactions en série acyclique [26*]. Les résultats reportés ici, et ceux relatifs à l'addition des cétones d'encombrement stérique moyen [6b], constituent les premiers exemples où le groupement chrometricarbone provoque par son effet stérique, voire stéréoélectrique [27*], une inversion quasi totale de régiosélectivité.

L'observation de cet effet est favorisée par l'absence de substituant au niveau du carbone γ . En effet la substitution de cette position par un phényle provoque une modification de la régiosélectivité en faveur du carbone α . Ainsi la réaction de l'anion II' issu du diphenyl-1,3 propène chrometricarbone avec CH_3I ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ conduit uniquement à l'isomère correspondant à une réactivité du carbone proche du noyau benzénique complexé. Ces deux résultats sont à rapprocher de ceux de Solladié-Cavallo *et al.* portant sur l'alkylation en milieu basique de l'imine de la benzyldiamine et de l'orthométhylbenzaldéhyde chrometricarbone [28] (Schéma 9).

Dans ces exemples, l'effet électronique attracteur du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ paraît diriger la régiosélectivité observée. Finalement, notons que la dicomplexation du diphenyl-1,3 propénide anion, ne diminue pas la réactivité de cette entité vis à vis de l'iodure de méthyle. Un mélange de produits correspondant à une mono et une diméthylation est obtenue dans ce cas (Schéma 10).

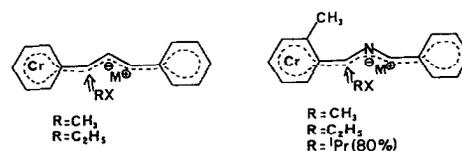


Schéma 9.

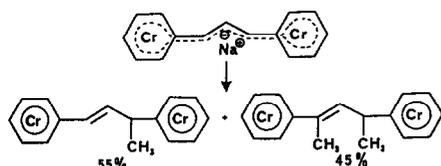


Schéma 10.

5. Conclusion

L'étude RMN ^1H et ^{13}C des anions allyliques issus de l'allylbenzène chrometricarbyone et du diphenyl-1,3 propène chrometricarbyone, montre que la complexation par son effet attracteur perturbe de manière importante la distribution électronique du système allylique. Une comparaison avec les résultats RMN de la série non complexée permet de constater l'existence d'un transfert de charge important du système allylique vers le noyau benzénique complexé, avec pour conséquence une augmentation du caractère nucléophile du carbone α par rapport à celui du carbone γ . Malgré cette tendance, l'addition des dérivés RX encombrants sur l'anion issu de l'allylbenzène chrometricarbyone s'effectue en majorité ou exclusivement au niveau de la position γ , montrant ainsi un contrôle stérique de la régiosélectivité dû à la complexation. Ces résultats diffèrent totalement de ceux obtenus en série non complexée, où un contrôle électronique de la régiosélectivité conduit à une très forte proportion d'isomère α . Finalement, nous avons montré que les anions allyliques issus des diphenyl-1,3 propène mono et dicomplexés évoluent lentement pour donner le diphenyl-1,3 propène et un dérivé allylique qui pourrait être complexé au niveau du système allylique anionique.

6. Partie expérimentale

6.1. Etude RMN ^1H , ^{13}C et IR des anions allyliques I', II', III'

6.1.1. Obtention de l'allylbenzène chrometricarbyone et des diphenyl-1,3 propènes mono et dicomplexés

Allylbenzène chrometricarbyone. L'allylbenzène chrometricarbyone est obtenu par condensation directe du composé commercial avec le chromehexacarbonyle dans un mélange de THF et d'éther dibutylique (Rdt. 70%).

Diphenyl-1,3 propène $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et diphenyl-1,3 propène $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$. La réduction de la dibenzylcétone $\text{PhCH}_2\text{COCH}_2\text{Ph}$ par NaBH_4 dans un mélange eau/méthanol conduit quantitativement au dibenzylalcool correspondant $\text{PhCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Ph}$. Celui-ci (7 g) est traité par le chromehexacarbonyle (7 g) à ébullition d'un mélange d'éther dibutylique et de THF (120 cm^3

de Bu_2O et 10 cm^3 de THF) pendant 24 h. Après évaporation du solvant et séparation sur colonne de gel de silice, on obtient 7.5 g de l'alcool monocomplexé (PF 76°C) puis 1.6 g de l'alcool dicomplexé (PF 143°C).

L'alcool monocomplexé (6 g), traité par un excès de $^t\text{BuOK}$ (1.5 équiv.) dans le THF puis par le diméthylsulfate est transformé en composé méthoxylé correspondant $\text{BctCH}_2\text{CHOMeCH}_2\text{Ph}$ (PF 72.5°C) (obtenu 4.5 g après purification sur colonne).

Finalement, 4 g du dérivé méthoxylé dissout dans le THF (100 cm^3) traités à -5°C par 4.6 cm^3 d'une solution de butyllithium dans l'hexane (2.5 M) conduisent, après hydrolyse et purification sur plaques de gel de silice, à 2.2 g de phényl(chrometricarbyone)-1 phényl-3 propène *trans*.

Le même processus appliqué à 2.5 g de l'alcool dicomplexé conduit à 1 g de diphenyl-1,3 propène (stéréochimie *trans*).

Les caractéristiques des diphenyl-1,3 propènes mono et dicomplexé figurent au tableau VI.

6.1.2. Obtention des anions I', II', III' pour l'étude RMN et IR à partir de I, II, III (Schéma 1).

Les anions sont préparés directement dans le tube RMN. Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'argon.

Un excès de bis(triméthylsilyl) amidure de sodium (40 mg) dissout dans 0.25 ml de $\text{THF-}d_8$ est introduit dans un tube RMN placé dans un tube de Schlenk maintenu sous atmosphère d'argon. On ajoute alors une dizaine de mg du dérivé allylique (I, II ou III) dissout dans 0.5 ml de $\text{THF-}d_8$ et si nécessaire une goutte de benzène- d_6 . On observe alors l'apparition d'une coloration rouge (pour I' et II') ou violette (pour III'). La solution après avoir été centrifugée pendant un quart d'heure est alors prête pour l'étude.

Pour l'étude IR les anions I', II', III' sont formés dans un tube de Schlenk dans le $\text{THF-}d_8$. La solution est transvasée sous argon dans la cellule IR.

6.1.3. Etude RMN

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker WP 250 à 250 MHz. Les attributions des signaux ^1H ont été faites sur la base d'expériences de découplage sélectif. Ces attributions sont confirmées par des spectres de corrélation homonucléaire proton-proton à un champ de 250 MHz.

Les signaux des spectres de ^{13}C ont été attribués sur la base des déplacements chimiques sur des expériences 2D de corrélation hétéronucléaire $^1\text{H-}^{13}\text{C}$.

6.1.4. Etude IR

Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans une cellule de NaCl (0.1 mm) avec un appareil IR FT Bruker IS 45.

TABLEAU 6. Caractéristiques des produits cités dans le mémoire

IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H δ (ppm)		(réf. TMS)	Spectre de masse		Point de fusion (°C)
	ν(C≡O)	C ₆ H ₅ Cr		CH=	Autres δ	
1965 1891	5.03-5.56 (m, 5H)	5.03-5.56 (m, 2H) 5.66-6.33 (m, 1H)	3.1 (d, 2H, CH ₂)	254.0035	254.0039	20
1960 1870	4.93-5.57 (m, 5H)	4.93-5.57 (m, 2H) 5.67-5.92 (m, 1H)	1.30 (d, 3H, CH ₃) 3.18 (m, 1H, CH)	268.0191	268.0184	huile
4.93-5.57 (m, 5H)	6.33-5.92 (m, 2H)	1.16 (t, 3H, CH ₃) 2.21 (m, 2H, CH ₂)				
1965 1880	5.03-5.53 (m, 5H)	5.03-5.53 (m, 2H) 5.53-5.9 (m, 1H)	0.96 (t, 3H, CH ₃) 1.68 (q, 2H, CH ₂) 2.93 (q, 1H, CH)	282.0348	282.0339	huile
5.03-5.53 (m, 5H)	5.9-6.23 (m, 2H)	0.96 (t, 3H, CH ₃) 1.16-1.50 (m, 2H, CH ₂ -CH ₃); 2-2.43 (m, 2H, CH ₂)				
1960 1880	5.08-5.7 (m, 5H)	5.7-6.42 (m, 2H)	0.93 (d, 6H, CH ₃) 1.92-2.42 (m, 3H, CH ₂ + CH)	296.0504	296.0500	huile
1950 1900 1870	5.1-5.73 (m, 5H)	5.97-6.5 (m, 2H)	0.97 (s, 9H, CH ₃) 1.13 (d, 2H, CH ₂)	310.0661	310.0664	91
1970 1880 1860	4.9-5.58 (m, 5H)	5.77-6.58 (m, 2H)	0 (s, 9H, CH ₃) 1.67 (d, 2H, CH ₂)	326.0430	326.0429	64
1964 1890	5.2-5.4 (m, 5H)	5.93 (s, 1H) 6.24 (s, 1H)	3.36 (s, 2H, CH ₂) 7.1 (s, 5H, Ph)			86
						Ionisation chimique 330 (M); 331 (M + H ⁺); 348 (M + NH ₄ ⁺); 246 (M ⁺ - 3CO)

1960 1860	5.33 (s, 5H)	6.23-6.53 (m, 2H)	1.48 (d, 3H, CH ₃) 3.45 (q, 1H, CH) 7.16-7.6 (m, 5H, Ph)	344.0504	344.0488	85
1965 1860	5.33 (s, 5H)	5.83-6.83 (m, 2H)	1 (t, 3H, CH ₃) 1.77 (m, 2H, CH ₂) 3.06 (m, 1H, CH) 7-7.73 (m, 5H, Ph)	358.0661	358.0634	41
1964 1889	5.2-5.3 (m, 10H)	5.9 (s, 1H); 6.1 (s, 1H)	3.1 (s, 2H, CH ₂)	479.9757	479.9761	118
1950 1875 1850	5.48-6 (m, 10H)	6.16-6.57 (m, 2H)	1.45 (d, 3H, CH ₃) 3.23-3.84 (m, 1H, CH)	493.9914	493.9931	
	5.48-6 (m, 10H)	6.16-6.57 (m, 1H)	1.42 (d, 3H, CH ₃) 2.12 (s, 3H, CH ₃) 3.23-3.84 (m, 1H, CH)	493.9914	493.9931	
		6.3-6.5 (m, 2H)	1.12 (t, 3H, CH ₃) 2.2 (m, 2H, CH ₂) 7.1-7.66 (m, 5H, Ph)			
		4.86-5.33 (m, 2H) 5.73-6.3 (m, 1H)	1.26 (d, 3H, CH ₃) 3.36 (m, 1H, CH) 7.1-7.66 (m, 5H, Ph)			
		5.7-6.43 (m, 2H)	0.98 (t, 3H, CH ₃) 1.16-1.63 (m, 2H, CH ₂ -CH ₃) 1.93-2.43 (m, 2H, CH ₂) 7-7.67 (m, 5H, Ph)			
		4.87-5.37 (m, 2H) 5.7-6.43 (m, 1H)	0.85 (t, 3H, CH ₃) 1.67 (q, 2H, CH ₂) 3.17 (q, 1H, CH) 7-7.67 (m, 5H, Ph)			

^a l'isomère présentant la double liaison du côté du Ph non complexé a un CH₂ qui résonne à champ plus fort. Dans CDCl₃ Δδ = 0.27 ppm. ^b Seul l'isomère *trans* apparaît présent.
^c Estimation RMN 55-45%.

6.2. Addition des dérivés RX

6.2.1. Alkylation de l'allylbenzène chrometricarbone

Solvant THF. Dans un réacteur maintenu sous azote, contenant 20 ml de THF on introduit 5×10^{-3} mole d'allylbenzène chrometricarbone. La solution est maintenue à 0°C. On ajoute 7.5×10^{-3} mole de butyllithium. On attend 5 min et on ajoute goutte à goutte 7.5×10^{-3} mole d'halogénure d'alkyle. La solution est laissée sous agitation pendant 1 h puis hydrolysée sur de la glace. On extrait à l'éther, on sèche sur $MgSO_4$ et on évapore le solvant. Les produits obtenus sont purifiés par chromatographie sur plaques de gel de silice (solvant éther-éther de pétrole).

Solvant éther. Dans un réacteur maintenu sous azote, contenant 20 ml d'éther, on introduit 5×10^{-3} mole d'allylbenzène chrometricarbone. La solution est maintenue à 0°C pendant l'addition des 7.5×10^{-3} mole de butyllithium. On revient à température ambiante et on ajoute goutte à goutte 7.5×10^{-3} mole d'halogénure d'alkyle. Après les traitements habituels, on isole les produits d'alkylation.

Les rendements figurent au Tableau 5.

Détermination du pourcentage d'isomères ramifiés ou linéaires (alkylation par CH_3I et C_2H_5Br). Les deux isomères étant difficilement séparables par chromatographie sur plaques de gel de silice, nous avons déterminé les % relatifs des deux isomères par RMN 1H (Varian EM 60 MHz). Le dosage a été effectué soit sur le mélange des complexes, soit sur le mélange décomplexé en nous appuyant sur les données de la littérature [22b].

Les caractéristiques des produits isolés figurent au Tableau 6.

6.2.2. Alkylation du diphenyl-1,3 propène chrometricarbone par CH_3I et C_2H_5I

Dans un réacteur maintenu sous azote et à 0°C, contenant 10 ml de THF, on introduit 1.5×10^{-3} mole de complexe dissout dans 10 ml de THF. On ajoute alors un excès de triméthylsilylamidure de sodium ($2 \cdot 10^{-3}$ mole). La solution devient rouge foncé. On attend 5 min avant d'ajouter 3×10^{-3} mole d'halogénure d'alkyle. On hydrolyse sur de la glace. Après les traitements habituels, on obtient le dérivé alkylé (Rdt.: CH_3I 88%; C_2H_5I 66%).

Les caractéristiques des produits isolés figurent au Tableau 6.

6.2.3. Alkylation du diphenyl-1,3 propène $(Cr(CO)_3)_2$ par CH_3I

Le même mode opératoire est appliqué. A partir de 0.4 g de complexe, on récupère 0.27 g d'un mélange de produits correspondant à une monométhylation (70%)

et à une diméthylation (30%) (partie théorique, Schéma 10).

Les caractéristiques des deux produits figurent au Tableau 6.

Remerciements

Nous remercions Monsieur Jean-Paul Lemasson pour sa collaboration technique.

Bibliographie et renvois

- (a) G. Jaouen, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 597 et ref. citées; (b) S.G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 223; (c) M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, J.Y. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129 (1992) 121.
- A. Cecon, A. Gambaro et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 209.
- F. Terrier, P.G. Farrel, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 4 (1985) 1291.
- A. Cecon, A. Gambaro, A.M. Romanin et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 199.
- S. Top, G. Jaouen, B.G. Sayer et M.J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6426.
- (a) D. Gentric, J.-Y. Le Bihan, M.-C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal et B. Caro, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3849; (b) M.-C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, J.-Y. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 185.
- (a) V.R. Sandel, S.V. McKinley et H.H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 495; (b) H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche et G. Decher, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 1; (c) H.H. Freedman, V.R. Sandel et B.P. Thill, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1762; (d) J.W. Burley et R.N. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1972) 1843; (e) *ibid.*, (1972) 1006; (f) R.J. Bushby et G.J. Ferber, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1976) 1688. (g) G. Boche, K. Buckl, D. Martens et D.R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 1135.
- Le spectre ^{13}C de IV' [7b] apparaît par contre plus sensible à la nature de l'association cation-ion allylique. Pour $M^+ = Li^+$ le passage d'une paire d'ions intimes à une paire d'ions séparés, par abaissement de la température et ajout de HIMPT, se traduit par un déblindage des carbones 1 et 3. On observe également l'inéquivalence des carbones ortho.
- Ces signaux pourraient cependant être masqués par ceux des protons aromatiques du cycle complexé. Pour III' le massif présent à 7 ppm apparaît trop déblindé pour correspondre au proton central du système allylique.
- Notons que Bushby et Ferber [7f] observent également une augmentation de la constante de couplage $J(H_A - H_B)$ lorsque X est attracteur d'électrons (Schéma 2).
- A. Cecon, A. Gambaro, L. Pizzato, A. Romanin et A. Venzo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 907.
- P.J. Dossor, C. Eaborn et D.M.R. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 71 (1974) 207.
- Dans le spectre 1H de II' on observe également des signaux de faible intensité correspondant au diphenyl-1,3 propène, ainsi que ceux du dérivé allylique inconnu.
- Nous n'avons pu obtenir l'ion allylique V' à partir du diphenyl-1,3 propène en utilisant l'amidure dont nous nous sommes servi dans ce travail.
- L'amine silylée présente dans le milieu pourrait également jouer ce rôle.

- 16 N.F. Wang, D.J. Wink et J.C. Dewan, *Organometallics*, 9 (1990) 335.
- 17 A. Cecon, A. Gambaro et A. Venzo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 540.
- 18 Une étude complémentaire sera nécessaire pour préciser la structure du complexe formé et déterminer le mécanisme de cette migration qui implique, du moins pour l'anion dicomplexé III', la décoordination d'un groupement Cr(CO)₃.
- 19 Z. Li and K.M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* 402 (1991) 105.
- 20 P.M. Atlani, J.F. Biellman, S. Dube et J.J. Vicens, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2665.
- 21 (a) W.S. Murphy et S. Wattanasin, *Tetrahedron Lett.*, (199) 1827; (b) B. Mauze, P. Ongoka et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 1.
- 22 (a) J. Tanaka, N. Nojima et S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 242; (b) idem, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1987) 673.
- 23 D. Seyferth et R.E. Marnett, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 53.
- 24 J. Blagg, N. Holman, C. Laughton et B. Mobbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1986) 1581.
- 25 On peut envisager pour l'anion complexé très stabilisé (cf. étude RMN) un état de transition plus tardif.
- 26 Voir par exemple: J. Blagg et S.G. Davies, *Tetrahedron*, 43 (1987) 4471; A. Cecon et S. Satori, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 161. A. Cecon et S. Satori invoquent l'intervention de l'effet stérique du groupement Cr(CO)₃ pour expliquer la diminution de réactivité observée pour l'action des ions thiocyanate sur les chlorures de benzyle diversement substitués libres et complexés. Lorsque le centre réactionnel est moins proche du cycle benzénique (dans les cas des bromo-1,2 phénylétanes) cet effet n'a plus cours.
- 27 Une part de l'interaction envisagée au niveau de l'état de transition α pourrait être d'origine électronique. Un moment dipolaire de 5D a été associé au groupement Cr(CO)₃: E.W. Randall et L.E. Sutton, *Proc. Chem. Soc.*, (1969) 163.
- 28 A. Solladie-Cavallo et D. Farkhani, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 1331.