

Preliminary communication

**FORMATION ET REACTIVITE DES CARBANIONS BENCHROTRENIQUES
DANS LE THF. ADDITION D'OXALATE D'ETHYLE ET DE
BENZALDEHYDE. EVOLUTION DES PRODUITS D'ADDITION PAR
OXYDATION D'OPPENAUER—WOODWARD**

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

*Laboratoire de la Chimie des Organométalliques (IUT-LANNION, Route de Perros-Guirec,
22300 Lannion), ERA 477, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 14 avril 1985)

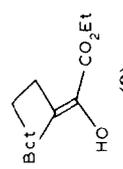
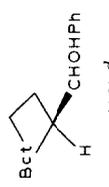
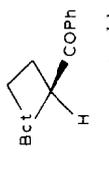
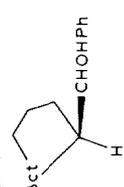
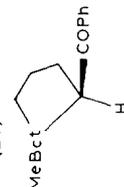
Summary

Aromatic hydrocarbons complexed by a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ unit react in THF and in the presence of *t*-BuOK, at the benzylic position with $(\text{COEt})_2$ and PhCHO to give good yields of condensation products. With PhCHO formation of ketone via "in situ" Oppenauer—Woodward oxidation, is observed.

Le DMSO associé au *t*-butylate de potassium est un milieu bien approprié pour la formation de carbanion, dont la sélectivité vis-à-vis des hydrogènes benzyliques du toluène et de ses dérivés a été constatée [1]. La présence d'un groupement chrome tricarbonyle au niveau d'un noyau benzénique exaltant la mobilité de ces mêmes hydrogènes [2], l'extension du système *t*-BuOK/DMSO aux dérivés du benzène chrome tricarbonyle a permis de deutérer [3], d'alkyler [4] et de fonctionaliser [5] la position benzylique de ces substrats, parfois de manière spécifique [6] dans des conditions particulièrement douces, inopérantes en série non complexée. A la vue de la majorité des exemples décrits, le succès de la démarche repose sur la formation au préalable du carbanion qui est piégé dans une étape ultérieure par l'électrophile.

Deux inconvénients du DMSO, propriété nucléophile en milieu basique [7], et point de fusion interdisant toute étude à basse température, nous ont incité à tester l'efficacité d'une autre paire *t*-BuOK/solvant. Malgré une faible concentration en carbanion dans ce milieu, nous montrons ici que le THF peut parfaitement se substituer au DMSO pour fonctionaliser des dérivés benzéniques complexés [8] et nous présentons une évolution "in situ" des produits d'addition des carbanions au benzaldéhyde par oxydation d'Oppenauer—Woodward.

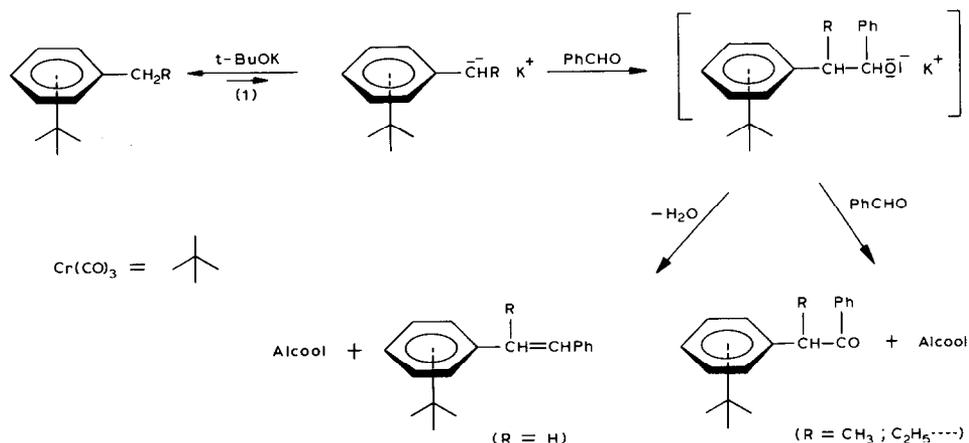
TABLEAU 1

A	B		Rdt. (%)	PhCHO (THF)	Rdt. (%)	Rdt. (%)	
	THF	DMSO					
I Bct CH ₃ ^a (1)	BctCH=CH(OH)CO ₂ Et (6)	62.5	78 [5b]	BctCH ₂ CHOHPh (10)	22.5	BctCH=CHPh (11)	55
II BctCH ₂ CH ₃ (2)	BctCH(CH ₃)COCO ₂ Et (7)	37	62 [5b]	BctCH(CH ₃)CHOHPh ^b (12) ^c	26.5	BctCH(CH ₃)COPh (13)	40
III BctCH ₂ CH ₂ CH ₃ (3)	BctCH(CH ₃)COCO ₂ -t-Bu (8)	10.5	—	BctCH(C ₂ H ₅)CHOHPh (14) ^c	38	BctCH(C ₂ H ₅)COPh (15) ^g	42
IV Indane-Cr(CO) ₃ (4)	 (9)	41.5	40 [5b]	 (16) ^d	49	 (17) ^{d,h}	24
V 7-Methoxytetraline (5)	—	—	—	 (18) ^e	39	 (19) ^{i,e}	10

^aBct = benchrotène. ^bLes structures des composés 13, 14, 15, 16, 17 non décrits jusqu'à présent ont été déterminés par IR, RMN et spectographie de masse. ^cMélange de diastéréoisomères. ^dStereochimie non déterminée. Compte tenu des résultats antérieurs sur ces substrats, on peut raisonnablement penser que les groupements CHOHPH et COPh se situent en *exo*. ^eMélange cétone + alcool non séparé (% déterminé par spectrographie de masse). On note la présence d'un autre produit dont la structure n'a été élucidée. ^fF. 60°C, $\mu(\text{CO})$ 1690 cm^{-1} (KBr). ^gF. 76°C, $\mu(\text{CO})$ 1673 cm^{-1} (Nujol). ^hF. 152°C, $\mu(\text{CO})$ 1685 cm^{-1} (KBr). ⁱ $\mu(\text{CO})$ 1685 cm^{-1} (film).

Une analyse IR portant sur les carbonyles des complexes 1, 2 et 4 (cf. Tableau 1) en solution dans un mélange DMSO/THF 80/20 a permis d'observer que l'ajout de *t*-BuOK provoque l'apparition à plus faible nombre d'onde d'absorptions qui ont été attribuées aux carbanions [9]. Une étude analogue répétée par nos soins, cette fois dans le THF, s'est avérée négative. Ce résultat impliquerait dans ce solvant une faible concentration en carbanion non décelable en IR. Malgré ce constat, l'addition de *t*-BuOK à un mélange dans le THF, de complexe, d'oxalate d'éthyle ou de benzaldéhyde en excès [10], conduit par déplacement de l'équilibre 1 (cf. Schéma 1) à des produits de condensation avec des rendements comparables à ceux obtenus dans le DMSO (cf. Tableau 1, entrée I, II, IV, colonne A). Par contre, les dérivés halogénés (CH_3I , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) qui sont susceptibles de réagir avec la base ne donnent pas de réaction, alors que dans le DMSO, ils piègent le carbanion présent dans le milieu réactionnel [3,4].

Si la réactivité de l'oxalate d'éthyle n'est pas modifiée par le changement de solvant, l'action du benzaldéhyde permet d'isoler, à côté de l'alcool attendu, une proportion de cétone non négligeable (cf. Tableau 1, entrée BII, BIII, BIV, BV). Générale, lorsque la position benzylique est substituée, cette tendance, non décelée dans le DMSO [5a] est le fruit d'une évolution de l'alcoolate de potassium intermédiaire, par un transfert d'hydrure sur le benzaldéhyde présent en excès. La formation de cétone se substitue dans ce cas, au scénario plus classique de déshydratation seul décelé avec le toluène chrome tricarbonyle (cf. Tableau 1, entrée I, colonne B) (voir Schéma 1).



SCHEMA 1

Pour accréditer le bien fondé du Schéma 1, incluant une évolution inédite à notre connaissance pour cette classe de réaction [11], nous avons vérifié que l'alcool 12 (cf. Tableau 1) remis dans les conditions réactionnelles (THF, *t*-BuOK, PhCHO) se transforme en partie en cétone correspondante (Rdt. 60%). L'étape d'oxydation décrite ici n'est pas sans rappeler la modification apportée par Woodward à la réaction Oppenauer pour transformer la quinone en quinone [12]. Elle s'effectue cependant avec un oxydant différent et dans un solvant jugé par certains peu adapté pour cette transformation [13]. Elle

permet, en outre, d'envisager l'oxydation douce et non destructrice [14] d'alcouls benchrotréniques conduisant à des cétones aux hydrogènes en α peu acides [12].

Finalement, notons que le carbanion du toluène chrome tricarbonyle réagit selon nos conditions sur le cinnamaldéhyde uniquement au niveau du carbonyle. On obtient cette fois, après déshydratation, un diène ($\text{BctCH} = \text{CHCH} = \text{CHPh}$) (F. 106°C) avec un rendement de 67%.

References et renvois

- 1 (a) C.D. Broadus, *J. Org. Chem.*, **55** (1970) 10; (b) G.A. Russel et H.D. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3406.
- 2 (a) A. Ceccon et A. Gambaro, *J. Organomet. Chem.*, **275** (1984) 209; (b) F. Terrier, P.G. Farrell, J. Lelievre, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, sous presse.
- 3 W. Trayhanovsky et R.J. Card, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2897.
- 4 G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron*, **85** (1979) 2449.
- 5 (a) J. Brocard, J. Lebib et D. Couturier, *Bull. Soc. Chem. France*, (1982) 2237; (b) B. Caro, J-Y. Le Bihan, J.P. Guillot, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475.
- 6 (a) G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 2207; (b) J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 475; (c) S. Top, A. Vessières, J.P. Abjean et G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 428.
- 7 Voir par exemple G.E.J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 866.
- 8 La paire *t*-BuOK/THF a déjà été employée par S. Top pour isoler le carbanion du diphenylmethane très stabilisé par deux groupements $\text{Cr}(\text{CO})_3$; S. Top, G. Jaouen, B.G. Sayer, M.J. Mc Glinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6426. Notons que l'emploi de ce solvant associé à une base plus sophistiquée (Me_3Si)₂NNa a permis d'alkyler et de fonctionaliser des dérivés de l'estradiol chrome tricarbonyle [6a,b].
- 9 (a) S. Top, Thèse Rennes, 1979, série B, No. 310; (b) La morphologie de ces mêmes absorptions a été retenue comme critère pour préciser la structure intime des carbanions issus du fluorène chrome tricarbonyle, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 185.
- 10 2.5 équivalent de PhCHO pour un équivalent de complexe et un équivalent de *t*-BuOK. L'emploi de quantité stochiométrique de benzaldéhyde ne donne qu'une transformation très faible.
- 11 Une évolution sensiblement analogue est succinctement signalée par H.B. Kagan et al. lors de l'alkylation d'aldéhyde par des dérivés organometalliques des lanthanides. J.J. Namy, P. Girard et H.B. Kagan, *Nouv. J. Chem.*, **1** (1977) 5.
- 12 R.B. Woodward, N.L. Wendler et F. Brutscky, *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945) 1425.
- 13 E.W. Warnhoff et P. Warnhoff, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1431.
- 14 S.G. Levine et B. Gapalakrskman, *Tetrahedron Lett.*, **23** (1982) 1239.