

*Journal of Organometallic Chemistry*, 212 (1981) 193–202  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES COMPOSES ARENE-CHROME TRICARBONYLE. MISE EN EVIDENCE DE L'IMPORTANCE D'UN $\alpha$ -HETEROATOME (O, N)

P. LE MAUX, G. JAOUEN,

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA 477, Université de Rennes,  
35042 Rennes Cedex (France)*

et J.Y. SAILLARD

*Laboratoire de Cristallogénie, LA 254, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex  
(France)*

(Reçu le 3 novembre 1980)

### Summary

Substituents bearing a heteroatom in  $\alpha$  position to an  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -complexed arene group induce a strong perturbation in the six-electron ligand-metal bond allowing an increased catalytic efficiency of these derivatives under mild conditions.

### Résumé

Les substituants porteurs d'un hétéroatome adjacent à un arène complexé par le groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  induisent une dissymétrie dans la liaison métal-ligand à six électrons qui se traduit par une efficacité catalytique accrue de ces dérivés dans des conditions douces.

---

### Introduction

L'utilisation de composés arène-chrome tricarbonyle comme catalyseurs spécifiques d'hydrogénation en 1,4 de diènes a suscité un vif intérêt ces dernières années [1,2]. Jusqu'à présent, le naphthalène-chrome tricarbonyle offre encore le meilleur compromis entre une préparation aisée, une conservation de longue durée du précurseur et une libération facile de l'entité catalytique " $\text{Cr}(\text{CO})_3$ " [3].

Cet état de fait pouvait servir de base pour aborder le problème des catalyses asymétriques à l'aide du chrome chiral. Cependant l'impossibilité de préparer

des espèces énantiomériquement stables à partir du naphthalène-chrome tricarbonyle nous a amenés à rechercher des substitués. Il s'agissait pour nous de préparer des complexes susceptibles d'un dédoublement, donc à liaisons métal—ligand suffisamment fortes, mais aussi aptes à libérer, dans des conditions douces, des espèces catalytiques.

Une première approche de la question a consisté à étudier en catalyse des composés du type arène-Cr(CO)<sub>2</sub>L [4]. Mais les conditions de réactions se sont révélées trop dures avec les arènes substitués utilisés (température atteignant 170°C) pour espérer préserver par la suite des espèces catalytiques optiquement actives "Cr(CO)(L)(L')".

Dans le but de définir les conditions catalytiques les plus douces possibles avec les monoarènes du chrome(0), nous avons dès lors examiné l'influence des substitués de l'aromatique sur la facilité de libération d'espèces catalytiques tricarbonylées.

Une première évaluation des effets de substitués de l'arène sur la facilité d'hydrogénation a déjà été signalée (elle va dans le sens: Cl > CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > H > (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> [5]).

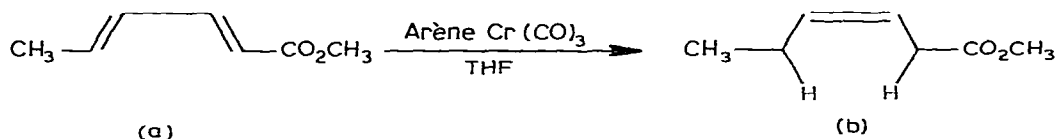
Il était nécessaire pour nous d'aller au bout des possibilités offertes par leur nature et leur position sur le cycle, surtout avec les substitués compatibles avec un dédoublement.

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence un nouvel effet de substituant qui n'entre pas dans le cadre du schéma précédemment admis. En effet, lorsque l'arène porte un groupe donneur possédant un hétéroatome (O, N) en α de l'arène complexé, l'activité catalytique est augmentée en milieu coordinant (THF) dans des proportions considérables. Cet effet qui, à notre connaissance, était passé inaperçu jusqu'ici, peut être relié à des particularités structurales des mêmes précurseurs, particularités elles-mêmes inédites. Il pose le problème de la propension des substitués à induire une dissymétrie dans la liaison arène—chrome pour la prévision de l'efficacité catalytique des complexes monoaréniques et non plus la seule estimation du sens (donneur ou accepteur) de l'effet électronique.

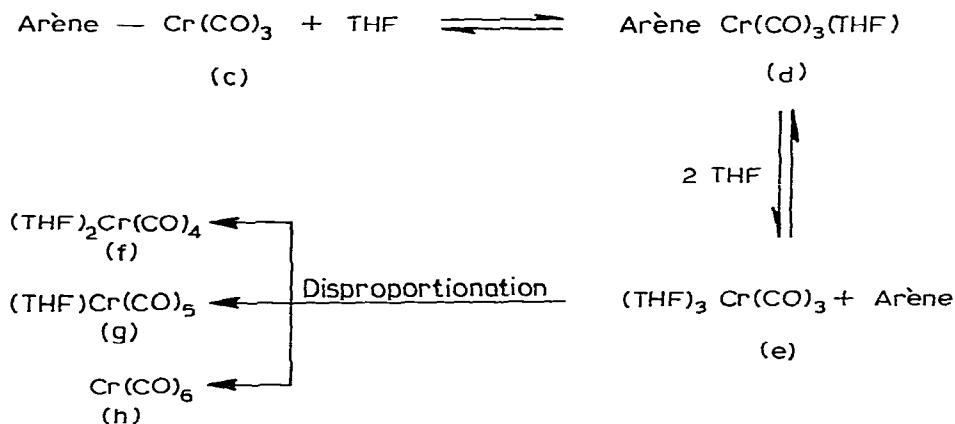
## Résultats

Comme réaction témoin nous avons choisi d'étudier l'hydrogénation du sorbate de méthyle en hexène-3 oate de méthyle (Schéma 1) qui a déjà fait l'objet de diverses analyses [1,2,5]. Cette réaction présente comme principales caractéristiques une totale stéréospécificité en addition *cis* de l'hydrogène quelle que soit la nature de l'arène dans le complexes chrome tricarbonylé et aussi un haut degré de régiosélectivité cinétique dépassant 98%. Il a été reporté que, parmi les monoarènes, c'est le benzoate de méthyle-Cr(CO)<sub>3</sub> qui est d'utilisation la plus pratique à cause de son activité et de sa stabilité thermique élevées dans les conditions habituelles de l'hydrogénation (160—175°C) [5]. Ce composé de référence représente donc une limite à dépasser. Par ailleurs, d'un point de vue mécanistique [4], les espèces chimiques impliquées dans la réaction entre l'arène-Cr(CO)<sub>3</sub> et un solvant coordinant (THF) figurent au Schéma 2.

Les principaux résultats catalytiques d'hydrogénation sont rassemblés dans le Tableau 1. L'examen de ce tableau appelle plusieurs commentaires: (a) l'effica-



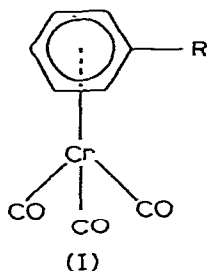
SCHEMA 1



SCHEMA 2

cité catalytique inattendue a priori des complexes aréniques à substituants porteurs d'hétéroatomes adjacents à l'entité organométallique est clairement démontrée (comparer par exemple avec 2). Cette affirmation doit cependant être tempérée. Si elle apparaît exacte pour des composés monosubstitués porteurs de groupes  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , cf. produits No. 4, 6, elle n'est cependant pas transposable au cas de l'aniline- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (5). A notre sens, la raison doit en être recherchée dans le fait que, compte tenu de l'entité catalytique  $(\text{THF})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  (e postulée au Schéma 2), la présence dans le milieu d'un trop bon groupe complexant (aniline) pourrait inhiber la réaction. La *N,N*-diéthylaniline plus basique est cependant un coordinant médiocre par l'atome d'azote du fait de l'encombrement stérique des groupes éthyles. Les composés 4 et 6 sont à notre connaissance dans les complexes aréniques simples monosubstitués les catalyseurs d'hydrogénation les plus efficaces rapportés à ce jour. (b) L'introduction de plusieurs substituants au niveau de l'arène accentue encore la facilité de libération du coordinat à 6 électrons. Notons en effet que pour les composés 10, 12, 13, 17, 18 on obtient une excellente efficacité catalytique à  $90^\circ\text{C}$ . On remarque par ailleurs que pour les composés disubstitués symétriques, 12, 13, 14, la réactivité décroît des positions *ortho-méta* vers *para*. De plus les structures à chiralité plane 8 et 16 sont encore raisonnablement actives à  $100^\circ\text{C}$ . Enfin, parmi les cas étudiés, le composé triméthoxy-3,4,5 benzoate de méthyle- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (18) se trouve le seul encore efficace à  $70^\circ\text{C}$ . (c) Il y a lieu de constater l'importance du solvant coordinant pour accroître encore la douceur des conditions opératoires. Le solvant ne crée pas le phénomène de facilité de labilisation de l'arène qui est une propriété intrinsèque à la molécule mais l'amplifie. Une

TABLEAU 1  
HYDROGÉNATION DU SORBATE DE MÉTHYLE CATALYSÉE PAR LES COMPLEXES DU TYPE I<sup>a</sup>



Produit No.	R	Autres substituants	Hexénoate de méthyle (%)					
			70°C <sup>b</sup>	80°C <sup>b</sup>	90°C <sup>b</sup>	100°C <sup>b</sup>	120°C <sup>b</sup>	150°C <sup>c</sup>
1	H					0	0	100 (8 h) <sup>d</sup>
2	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>					0	3	100 (2 h) <sup>d</sup>
3	CH <sub>3</sub>					—	0	100 (7 h) <sup>d</sup>
4	OCH <sub>3</sub>					0	100	11 (6 h) <sup>d</sup>
5	NH <sub>2</sub>					—	0	—
6	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>					0	100	—
7	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -4				0	16	87.5
8	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -2			0	42	100	—
9	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -3				0	100	100 (1 h) <sup>d</sup>
10	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -4		0	100	100	100	—
11	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> -2				—	0	—
12	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -2		0	100	100	100	—
13	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -3		0	100	100	100	—
14	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -4				0	100	87.5
15	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -2				—	0	—
16	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub> -2			0	82	100	—
17	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -2,6	0	100	100	100	100	93
18	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> -3,4,5	70	100	100	100	100	100

<sup>a</sup> Conditions opératoires:  $p(\text{H}_2) \neq 60$  atm, durée: 5 h, 3 g (23.8 mmol) de sorbate de méthyle et 100 mg (0.33 mmol) de complexe tricarbonylé ( $\cong 1\%$ ). <sup>b</sup> Solvant: THF. <sup>c</sup> Solvant: cyclohexane. <sup>d</sup> Résultats tirés de la littérature [1].

illustration particulièrement significative à cet égard figure au Tableau 2.

Les dérivés 12, 17 et 18 sont inactifs dans le cyclohexane à 100°C, au contraire de ce qui se passe à cette température dans le THF. Toutefois, ils présentent dans le solvant non coordonnant à 120°C un reliquat d'activité catalytique

TABLE 2  
EFFICACITE COMPAREE DES COMPLEXES 12, 17 ET 18 DANS DES SOLVANTS COORDINANTS OU NON

Produits No.	THF, 100°C	Cyclohexane, 100°C	Cyclohexane, 120°C
12	100%	0%	11%
17	100%	0%	63%
18	100%	0%	100%

<sup>a</sup> Conditions opératoires:  $p(\text{H}_2)$  60 atm., durée: 5 h, 3 g (23.8 mmol) de sorbate de méthyle et 100 mg (0.33 mmol) de complexe tricarbonylé.

**TABLEAU 3**  
**VIBRATIONS IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES COMPLEXES 1-20**

	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{CO})$ moyen
1	1920, 1990	1943
2	1935, 2000	1957
3	1915, 1985	1938
4	1915, 1985	1938
5	1895, 1970	1920
6	1895, 1970	1920
7	1960, 2020	1973
8	1930, 1995	1951
9	1925, 1995	1948
10	1925, 1990	1946
11	1920, 1990	1943
12	1905, 1980	1930
13	1910, 1980	1933
14	1915, 1985	1938
15	1895, 1970	1920
16	1895, 1970	1920
17	1900, 1975	1925
18	1910, 1980	1933
19 <sup>b</sup>	1905, 1980	1930
20 <sup>c</sup>	1890, 1965	1915

<sup>a</sup> Solvant:  $\text{CCl}_4$ . <sup>b</sup> *o*-Xylène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . <sup>c</sup> Hexaméthylbenzène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

qui en font en tout état de cause des catalyseurs supérieurs au benzoate de méthyle- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , inactif dans ces conditions.

## Discussion

Il semblait admis jusqu'ici que l'activité catalytique plus ou moins grande des monoarènes- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  était le reflet du caractère donneur—accepteur des substituants de l'arène dont l'effet électronique influait sur la force globale de la liaison arène-chrome. Par exemple un groupe électro-accepteur tel que  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  en favoriserait la dissociation [5].

Dans la mesure où l'on sait que la spectroscopie IR des CO constitue un bon test de la modification de la densité de charge créée par le substituant de l'arène [6], nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les valeurs des fréquences carbonyles  $\nu(\text{CO})$  enregistrées pour les composés étudiés. Pour faciliter les comparaisons, nous avons reporté également dans ce Tableau 3 les valeurs des nombres d'onde moyens des carbonyles  $\nu(\text{CO})$  en tenant compte d'une symétrie ponctuelle  $C_{3v}$  pour le groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

On constate que l'efficacité catalytique des produits répertoriés au Tableau 1 ne correspond pas du tout à la densité de charge sur le métal (et donc à la force globale de la liaison Cr—arène) telle qu'elle ressort des valeurs du Tableau 3. Ainsi les groupes méthyle et méthoxy (cf. produits 3, 4, 14) sont très comparables sur le plan de l'effet électronique donneur transmis au greffon ( $\nu(\text{CO})$  1938  $\text{cm}^{-1}$ ), par contre leur activité catalytique est très différente.

Le composé benzoate de méthyle- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (2) présente une valeur moyenne  $\nu(\text{CO})$  1957  $\text{cm}^{-1}$ , conséquence de l'influence du groupe ester. Si ce dérivé est

TABLEAU 4

DISTANCES INTERATOMIQUES Cr—C<sub>arène</sub> (Å) DE COMPOSÉS ARÈNE—Cr(CO)<sub>3</sub> SUBSTITUÉS

Arène	Cr—C (1)	Cr—C (2)	Cr—C (3)	Cr—C (4)	Cr—C (5)	Cr—C (6)
Benzoate de méthyle (2) [8]	2.214(2)	2.216(2)	2.228(2)	2.209(2)	2.226(2)	2.211(2)
Toluène (3) [9]	2.236(4)	2.209(4)	2.186(3)	2.217(5)	2.203(3)	2.229(4)
Méthoxy-3 benzoate de méthyle (9) [10]	2.190(4)	2.237(1)	2.277(3)	2.223(6)	2.217(4)	2.200(4)
N-Diéthylaniline (6) [11]	2.369(2)	2.245(2)	2.185(2)	2.208(2)	2.189(2)	2.243(2)
Triméthoxy-1,2,6 benzène (17) [11]	2.270(2)	2.284(2)	2.244(2)	2.192(2)	2.235(2)	2.288(2)

meilleur catalyseur que le toluène (3), il est par contre moins efficace que le méthoxybenzotrène (4). Cette absence de corrélation simple entre les vibrations IR et l'activité catalytique nous a conduit à en chercher des raisons autres que celle exprimée plus haut.

Dans la mesure où le phénomène constaté est une propriété intrinsèque à la molécule, nous avons entrepris un examen très approfondi des structures RX des dérivés du benzotrène. Le but de cette étude était de tenter de visualiser d'hypothétiques particularités d'ordre structural avec les composés simples de cette série. On connaît en effet l'intérêt des RX pour la prévision des effets catalytiques [7].

On remarque que, à l'inverse des composés 2 et 3, les complexes 9, 6 et 17 présentent une importante disparité dans les distances Cr—C(arène) caractérisée

TABLEAU 5

RÉSULTATS D'ADDITION CATALYTIQUE DE CCl<sub>4</sub> SUR LE CYCLOOCTÈNE AVEC DIVERS COMPLEXES ARÈNE—Cr(CO)<sub>3</sub> SUBSTITUÉS <sup>a</sup>

Produit No.	Conversion (%) <sup>b</sup>	Produit No.	Conversion (%) <sup>b</sup>
1	0	14	80
2	0	15	35
3	—	16	55
4	20	17	70
5	45	18	80
6	70	19	0
7	70	20	0
8	60	21 <sup>c</sup>	0
9	40	22 <sup>c</sup>	0
10	65	23 <sup>c</sup>	0
11	45	24 <sup>d</sup>	80
12	80	25 <sup>e</sup>	65
13	75	26 <sup>f</sup>	55

<sup>a</sup> Les réactions ont été effectuées à l'abri de la lumière et à ébullition du mélange de solvants THF/CCl<sub>4</sub> (1/1) pendant 12 h. La quantité de catalyseur utilisé est de 100 mg (1.6%) pour 2.5 g (2.2 × 10<sup>-2</sup> M) de cyclooctène. <sup>b</sup> Le taux de conversion est calculé avec une précision de 5% à partir de la quantité de chloro-1 trichlorométhyl-2 cyclooctane récupéré après distillation, Eb 168–170°C/18 mmHg. <sup>c</sup> Les composés 21, 22, 23 sont respectivement l'*o*-, le *m*-, le *p*-méthyl benzoate de méthyle—Cr(CO)<sub>3</sub>. <sup>d</sup> 24: *o*-hydroxy benzoate de méthyle—Cr(CO)<sub>3</sub>. <sup>e</sup> 25: diméthoxy-2,6 benzoate de méthyle—Cr(CO)<sub>3</sub>. <sup>f</sup> 26: *N*-diméthylaniline.

par un allongement des distances correspondant aux atomes de carbone porteurs de fonctions amines ou méthoxy et une diminution corrélative des autres distances.

Le principal facteur de cette disparité est un excentrage de l'atome de chrome par rapport au cycle benzénique. Celui-ci est faible, 0.015 Å en direction du substituant ester dans le cas du benzoate de méthyle-Cr(CO)<sub>3</sub> et du même ordre de grandeur, 0.019 Å vers C(4) pour le toluène-Cr(CO)<sub>3</sub>. Il est beaucoup plus important, 0.079 Å vers C(4) pour le composé 6, 0.076 Å dans la même direction pour le composé 17 et 0.060 Å dans une direction voisine pour le composé 9. Cet excentrage du chrome peut s'interpréter comme la conséquence du déplacement du centre de gravité de la densité électronique de l'arène lorsque celui-ci est substitué par un ou plusieurs groupements fortement conjugués [12].

Le second facteur intervenant dans la disparité des distances Cr—C(arène) est l'écart à la planéité du cycle benzénique. En effet, si dans le cas du toluène et du benzoate de méthyle le cycle est pratiquement plan, le composé 17 et surtout le composé 6 présentent une déformation significative de type "bateau" qui contribue à l'allongement de certaines distances métalcarbone [12].

Ces données semblent indiquer que pour des groupes fortement perturbateurs (amines, éthers) possédant un doublet libre en α de l'arène, l'altération de certains points de la liaison chrome—cycle (en particulier l'allongement de la distance Cr—C *ipso*) doit intervenir dans la génération de l'espèce catalytique plus que la force globale de celle-ci. Cette notion doit être plus nuancée, voire même inversée avec les groupes moins excessifs (CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). L'adjonction d'un groupe supplémentaire associé aux précédents, peut cependant contribuer à altérer la symétrie de la liaison et ainsi faciliter le départ de l'arène.

#### *Addition de CCl<sub>4</sub> sur les oléfines*

Nous avons montré que par un choix judicieux de substituants, on pouvait accroître dans des proportions importantes la douceur de l'hydrogénation catalytique de diènes conjugués en présence de monoarènes-Cr(CO)<sub>3</sub>. Il était intéressant de voir si cette démarche pouvait être étendue à d'autres réactions catalytiques. Il a été montré récemment que certains complexes polyaromatiques complexés pouvaient catalyser, dans le THF, l'addition de CCl<sub>4</sub> sur les oléfines [13]. Par contre les dérivés aromatiques simples du chrome tricarbonyle tels que le mésitylène ou le diméthyltéréphtalate sont inactifs pour cette réaction qui est cependant catalysée par des complexes mononucléaires de métaux carbonyles tels que Fe(CO)<sub>5</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> et Cr(CO)<sub>6</sub> [14] ou des complexes dinucléaires [15] tels que Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Ces dérivés requièrent des conditions de température relativement hautes (>150°C) et des temps de réaction assez longs dépassant 15 h. Ils conduisent à des taux de conversion pouvant aller jusqu'à 70%.

Le mécanisme proposé fait intervenir l'espèce d (Schéma 2) et non plus l'entité (THF)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>. Cependant, dans la mesure où notre interprétation des résultats d'hydrogénation est basée sur une disparité des distances au sein de la liaison Cr—arène, indice d'un site dans la molécule plus fragile propice à la coordination par un solvant complexant tel que le THF, on devrait pouvoir retrouver un ordre d'activité catalytique dans les deux réactions, comparable

pour les mêmes complexes.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 5 les résultats d'addition catalytique de  $\text{CCl}_4$  sur le cyclooctène. Les valeurs répertoriées dans ce Tableau ont été obtenues après 3 essais expérimentaux dans l'obscurité totale pour éviter les inconvénients inhérents à une réaction radicalaire très rapide au soleil provenant de la décomposition des complexes.

On s'aperçoit à la lecture du Tableau 5 (pour la numérotation cf. Tableau 1) que les composés présentant une excellente activité pour l'hydrogénation sont sensiblement les mêmes que les plus efficaces dans l'addition de  $\text{CCl}_4$ . L'hypothèse du déplacement par étape de l'arène, d'abord par une molécule de THF, se trouve ainsi confortée. On remarque que dans cette réaction les groupes  $\text{NH}_2$  n'inhibent pas la réaction catalytique.

## Conclusion

Cette étude du comportement en catalyse homogène (hydrogénation et addition de  $\text{CCl}_4$ ) des complexes aréniques simples du chrome tricarbonyle montre la nécessité de réviser quelque peu l'explication de l'efficacité catalytique de ces composés. A notre sens, la notion de force globale de la liaison métal-arène, plus ou moins tempérée par les substituants, doit être assortie de la prise de conscience du pouvoir qu'ont ceux-ci, selon leur nature (importance des méthoxy, *N*-diéthylamine) et leur position (donneur-accepteur en *para*; forts donneurs en *ortho*; donneur-accepteur en *ortho*, etc.), de perturber la symétrie de la liaison. L'étude RX permet de visualiser ces phénomènes. Les nouveaux catalyseurs trouvés opèrent dans des conditions étonnamment douces pour des arènes simples mais ils ne permettent pas encore de rivaliser complètement avec le naphthalène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Cependant, ils autorisent, pour certains d'entre eux, l'accès à des structures chirales (à la fois planes et centrées sur le métal).

## Partie expérimentale

### *Hydrogénation catalytique du sorbate de méthyle en hexène-3 oate de méthyle*

**Appareillage.** Les hydrogénations ont été effectuées dans un autoclave Burton Corblin à agitation magnétique interne, type A.F.P. 305 (vol. 300 ml).

Les analyses des bruts réactionnels ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne capillaire (Carbowax 1540, l 18 m,  $\varnothing$  0.5 mm).

Les spectres IR ont été enregistrés avec un appareil UNICAM SP 1100 (solvant  $\text{CCl}_4$ ).

**Matériel.** Les composés arène chrome tricarbonyle ont été préparés en utilisant la méthode de Pauson [16] qui fait intervenir la condensation de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  avec l'arène correspondant dans un mélange d'éther dibutylique et de THF à ébullition.

Le sorbate de méthyle est synthétisé par estérification dans le méthanol de l'acide hexadiène-2,4 oïque. Il est ensuite purifié par distillation (Eb.  $180^\circ\text{C}/759$  mmHg).

Le THF est distillé sur sodium en présence de benzophénone sous azote juste avant l'emploi.



*Mode opératoire.* Une solution de 3 g (23.8 mmol) de sorbate de méthyle et de 100 mg (0.33 mmol;  $\approx 1\%$ ) d'arène-Cr(CO)<sub>3</sub> dans 100 ml de THF est introduite dans l'autoclave. On purge la bombe trois fois avec de l'hydrogène et on met ensuite sous pression (60 atm). Le mélange réactionnel est ensuite porté aux différentes températures indiquées dans le Tableau 1 pendant 5 h. Des échantillons d'1 ml sont prélevés toutes les heures et analysés par chromatographie gazeuse (four: 100°C; cellule et injecteur: 120°C). Les produits formés sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques: hexène-3 oate de méthyle; hexadiène-2,4 oate de méthyle; hexanoate de méthyle. Le pourcentage d'hydrogénation est déterminé selon le rapport suivant: (Quantité d'hexénoate de méthyle formé)/(Quantité d'hexénoate de méthyle formé) + (quantité de sorbate de méthyle non hydrogéné)

Les différents résultats sont présentés dans les Tableaux 1 et 2.

### *Addition catalytique de CCl<sub>4</sub> sur le cyclooctène*

*Matériel.* Le cyclooctène et le tétrachlorure de carbone ont été utilisés tels que livrés par Aldrich et Merck respectivement.

Le THF est distillé juste avant usage de la même manière que pour l'hydrogénation.

Les composés aréniques chrome tricarbonyle sont préparés comme indiqué précédemment.

Toutes les réactions sont effectuées sous azote et à l'abri de la lumière pour éviter le processus de réaction radicalaire.

Lors d'une réaction typique, on ajoute successivement à l'aide d'une seringue 2.5 g (22.8 mmol) de cyclooctène, 15 ml d'un mélange THF/CCl<sub>4</sub> (1/1) dans un ballon (volume 50 ml) préalablement dégazé et contenant 100 mg (0.36 mmol) de diméthoxybenzène-Cr(CO)<sub>3</sub>. Le mélange réactionnel est porté à ébullition toute la nuit pendant 12 h. Après refroidissement, la solution est passée sur une petite colonne d'alumine basique éluee au THF. Le solvant est évaporé et le reste de la solution distillé pour séparer le cyclooctène (Eb. 145–146°C/760 mmHg; Eb. 42°C/18 mmHg) du produit d'addition de CCl<sub>4</sub> (Eb. 168–170°C/18 mmHg). On récupère 4.7 g de trichlorométhyl-1-chloro-2 cyclooctène, ce qui correspond à un taux de conversion de 78%; RMN (Varian EM 360), CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ (HCCl) 4.20 (m, 1),  $\delta$ (HCCl<sub>3</sub>) 2.6 (m, 1),  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) 1.9 (m, 12) ppm.

### Bibliographie

- 1 M. Cais, E.N. Frankel et A. Rejoan, *Tetrahedron Lett.*, **16** (1968) 1919.
- 2 M. Cais et A. Rejoan, *Inorg. Chim. Acta*, **4** (1970) 509.
- 3 (a) G. Yagupsky et M. Cais, *Inorganica Chimica Acta*, **12** (1975) L27; (b) G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron*, **31** (1975) 1889; (c) G. Simonneaux, P. Le Maux, G. Jaouen et R. Dabard, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3167.
- 4 R. Dabard, C. Jaouen, G. Simonneaux, M. Cais, D.H. Kohn, A. Lapid et D. Tatarsky, *J. Organometal. Chem.*, **184** (1980) 91.
- 5 E.N. Frankel et R.O. Butterfield, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 3930.
- 6 B.V. Lakshin, V.I. Zdanovitch, N.D. Baranetskaya, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) 331.
- 7 M. Cais, D. Frankel et K. Weidenbaum, *Coordination Chemistry Reviews*, **16** (1975) 27.
- 8 J.Y. Saillard et D. Granjean, *Acta Cryst. B*, **32** (1976) 2285.
- 9 F. van Meurs et H. van Koningsveld, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 423.
- 10 J.Y. Le Marouille, Thèse 3e cycle, Rennes, 1972.

- 11 J.Y. Saillard, P. Le Maux, D. Grandjean et G. Jaouen, soumis pour publication.
- 12 P. Le Maux, J.Y. Saillard, D. Grandjean et G. Jaouen, *J. Org. Chem.*, 25 (1980) 1524.
- 13 O. Gondolfi et M. Cais, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 141.
- 14 (a) A.N. Nesmeyanov, R.Kh. Freidlin, E.C. Chukovskaya, R.G. Petrova et A.B. Belyavosky, *Tetrahedron*, 17 (1962) 61; (b) R.Kh. Freidlin et A.B. Belyavosky, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, (1959) 1027; (c) E.D. Chukovskaya, A.A. Kamyshova et R.Kh. Freidlin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, (1965) 602; (d) F.K. Velichks, L.V. Vinogradova et R.Kh. Freidlin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 181.
- 15 T. Susuki et J. Tsuji, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2982.
- 16 C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, vol. XIX (1979) 154.