

*Journal of Organometallic Chemistry*, 377 (1989) C9–C12  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20377PC

**Preliminary communication**

**Substitution nucléophile aromatique *cine* d'un groupe méthoxy en série arènetricarbonylchrome**

**Françoise Rose-Munch, Eric Rose et Assia Semra**

*Laboratoire de Chimie Organique Associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 7 juillet 1989)

**Abstract**

Treatment of veratroletricarboxylchromium (**1a**) with *n*-BuLi and ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> yields 3-triisopropylsilyl (**2b**), 3,6-bis(triisopropylsilyl)veratroletricarboxylchromium (**3b**) and an unexpected dinuclear complex, the formation of which is interpreted as a *cine*-nucleophilic aromatic substitution of a methoxy group by an aryllithium tricarboxylchromium complex.

La lithiation du vératroletricarboxylchrome (**1a**) par du *n*-BuLi, suivie d'un traitement par ClSiMe<sub>3</sub> fournit les dérivés mono- et disilylés correspondants **2a** et **3a** [1a]. La structure radiocristallographique du complexe **2a** a montré que le groupe triméthylsilyle était éclipsé par un vecteur chromecarbonyle [1b]. De manière à comprendre cette conformation inhabituelle, nous avons entrepris la même étude avec ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> afin de connaître la conformation du complexe **2b** vis à vis du groupe silylé plus volumineux. Nous avons alors obtenu, non seulement les complexes mono- et disilylés **2b** et **3b**, mais aussi un complexe dinucléaire du chrome inattendu **4** dont nous décrivons la synthèse et le mécanisme de formation.

Le vératroletricarboxylchrome (**1**), traité successivement par du *n*-BuLi (1 équiv.) et ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1 équiv.) en solution dans le THF donne après traitement à l'eau, les dérivés mono **2b** (17%) et disilylés **3b** (14%) mais aussi le complexe dinucléaire **4** (16%).

En général, les protons éclipsés par un vecteur Cr–CO résonnent aux champs les plus faibles [2] et (ou) correspondent à ceux qui ont subi le plus faible blindage lors de la complexation de l'arène libre à l'entité tricarboxylchrome [1c]. Les données RMN <sup>1</sup>H des complexes **2** et **3** (Tableau 1, entrées 1–5) indiquent pourtant qu'il n'est pas possible de prévoir les conformations des complexes **2a** et **2b** en solution. Dans le cas de **2a**, le proton H(4) résonne au champ le plus faible et le proton H(6) au champ le plus fort alors que dans le cas du complexe **2b**, le proton H(6) résonne au champ le plus faible et les protons H(4) et H(5) aux champs les plus forts. En

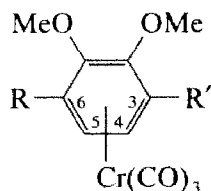
Table 1

Données RMN  $^1\text{H}$  des benchrotrènes/ $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ 

Complexes	H(4)	H(5)	H(6)	Réf.	Entrée
<b>2a</b>	5.73	5.37	5.08	2	1
<b>3a</b>	5.23	5.23	–	2	2
<b>2b</b>	5.33	5.33	5.96 <sup>a</sup>	Ce travail	3
<b>2c</b>	5.33	5.33	–	Ce travail	4
<b>3b</b>	5.37	5.37	–	Ce travail	5

<sup>a</sup> De manière à pouvoir affecter les déplacements chimiques du complexe **2b**, le deutério-6 triisopropylsilyl-3 vérotoletricarboxylchrome (**2c**) été préparé par action de *n*-Buli sur le complexe **2b** suivie d'un traitement à  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (entrée 4).

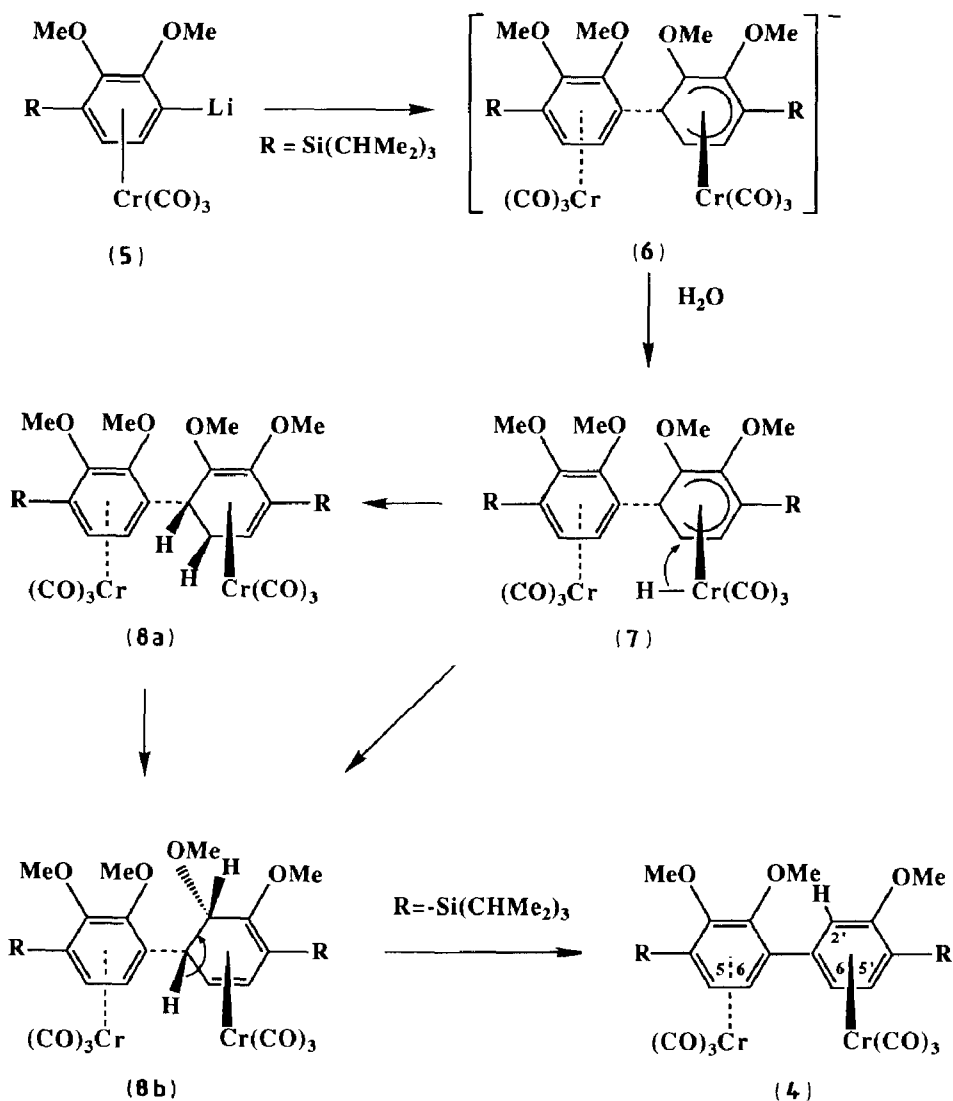
d'autre termes, les données RMN  $^1\text{H}$  de ces complexes trisubstitués-1,2,3 mettent en lumière le rôle différent qu'apporte un groupe silyle plus ou moins volumineux vis à vis de la conformation du trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Plus important à remarquer est la formation inattendue du complexe **4**.



- (**1a**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ;  
**2a**:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ;  
**2b**:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$ ;  
**2c**:  $\text{R} = \text{D}$ ,  $\text{R}' = \text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$ ;  
**3a**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$ ;  
**3b**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$ )

Par découplage sélectif, il a été possible de trouver les déplacements chimiques des protons du dérivé dinucléaire **4**. Dans ce cas, les conformations respectives des entités tricarbonylchrome en solution s'interprètent facilement par RMN  $^1\text{H}$  (les déplacements chimiques sont indiqués (Schéma 1): les protons H(5) et H(5'), qui résonnent aux champs les plus faibles sont éclipsés par un vecteur Cr–CO. Ce résultat vient d'être confirmé par une étude du complexe **4** à l'état solide par radiocristallographie qui indique aussi clairement la disparition d'un groupe méthoxy en C(2').

La formation de ce complexe ne nécessite pas un traitement acide comme dans le cas des  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  *cine* [1d] sur des halogénobenchrotrènes. Ce point est fondamental car il nous permet d'expliquer la formation inattendue de ce complexe. En effet, seule une addition irréversible [3–5] du nucléophile **5** sur le complexe **2b** pour fournir le complexe anionique **6** peut expliquer la formation du complexe **4**. L'anion **6** réagit alors avec de l'eau pour fournir un hydrure de chrome **7**, puis classiquement les  $\eta^4$ -cyclohexadiènes isomères **8a** et **8b** via d'autres hydrures de chrome [1d], précurseurs du complexe **4** suite à une élimination de MeOH (Schéma 1).



Schema 1. Pour le composé **4** RMN  $^1\text{H}$  (dans  $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ):  $\delta$  6.06 (H(2')), 6.09 (H(5')); 5.53 (H(6 et 6')); 5.85 (H(5)) ppm.

L'obtention du complexe dinucléaire **4** correspond à notre connaissance à la première  $S_{\text{N}}\text{Ar}$  *cine* d'un groupe méthoxy sur un benchrotène via une addition irréversible d'un aryllithium tricarbonylchrome sur un benchrotène. Cette irréversibilité évite un traitement du milieu réactionnel par un acide fort. Ce résultat généralise les  $S_{\text{N}}\text{Ar}$  *cine* et *tele* décrites dans le cas d'halogéno ou de phénoxy-benchrotènes [1] aux cas de complexes substitués par un mauvais groupe partant tel que le groupe méthoxy.

Tous les nouveaux complexes décrits dans cette communication ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , par spectroscopie de masse et par analyses élémentaires. La structure radiocristallographique du complexe **4**, ainsi qu'une généralisation de cette réaction appliquée à d'autres complexes, sera décrite dans un article définitif.

Nous remercions J.C. Daran et F. Robert pour la détermination des conformations des entités  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  du complexe **4**, O. Bellot pour une assistance technique et le CNRS pour son support financier.

## Références

- 1 (a) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Precigoux et F. Leroy, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 153; (b) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, Y. Jeannin et F. Robert, *ibid.*, 297 (1985) 185; (c) J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, J. Garcia-Oricain, Y. Jeannin et F. Robert, *ibid.*, 328 (1987) 109; (d) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *ibid.*, 363 (1989) 103.
- 2 A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426.
- 3 E.P. Kündig, V. Desobry, D.P. Simmons et E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1804.
- 4 M.F. Semmelhack, G.R. Clark, J.L. Garcia, J.J. Harrison, Y. Thebtaramonth, Y. Wulff and A. Yamashita, *Tetrahedron*, 23 (1981) 3957.
- 5 S.B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) C34.