

*Journal of Organometallic Chemistry*, 415 (1991) 223–255  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21929

## Synthèse et étude conformationnelle de complexes obtenus par action d'anions d' $\alpha$ -iminoesters ou nitriles sur des halogénobenzènetricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch <sup>a,\*</sup>, Khadija Aniss <sup>a</sup>, Eric Rose <sup>a</sup> et Jacqueline Vaisserman <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie Organique, URA 408, Université P. et M. Curie, Tour 45, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA 419, Université P. et M. Curie, Bâtiment F, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 19 mars 1991)

### Abstract

The synthesis of  $\alpha$ -substituted arylimino esters or nitriles via an *ipso* nucleophilic aromatic substitution of carbanions of  $\alpha$ -imino esters or nitriles on haloarenetricarbonylchromium complexes is reported: conformational studies of these complexes in solution have been studied and X-ray structures of three of these complexes indicated that the nitrile and ester groups are *anti*-periplanar to the tricarbonylchromium entity.

### Résumé

La synthèse d' $\alpha$ -aryl-iminoesters ou nitriles via des substitutions nucléophiles aromatiques *ipso* de carbanions d' $\alpha$ -iminoester ou nitrile sur des fluoro ou chlorotoluènetricarbonylchrome est rapportée: les conformations de ces complexes en solution sont étudiées et trois structures de ces complexes montrent que les groupes ester et nitrile sont en position *anti*-périplanaire par rapport à l'entité tricarbonylchrome.

### Introduction

Il est connu depuis 1973 que les carbanions s'additionnent facilement sur des complexes arènetricarbonylchrome pour donner des complexes  $\eta^5$ -cyclohexadiényl-tricarbonylchrome anioniques qui peuvent former soit des arènes substitués par oxydation [1] (Schéma 1, (a)), soit des cyclohexadiènes substitués par traitement acide puis à l'iode [1c,e] ou CO [2] (Schéma 1, (b)) ou des cyclohexadiènes disubstitués [3] par traitement avec un électrophile carboné puis à l'iode (Schéma 1, (c)).

Nous avons décrit récemment des substitutions nucléophiles aromatiques, *ciné*, *méta-télé* et *para-télé* qui ont lieu lorsque l'arène est fonctionnalisé par un groupe partant tel un phénoxy [4], un méthoxy [5], un groupe chloré [6] ou fluoré [7] (Schéma 1, (d): X = OPh, OMe, Cl, F). Ces substitutions s'effectuent lorsque le

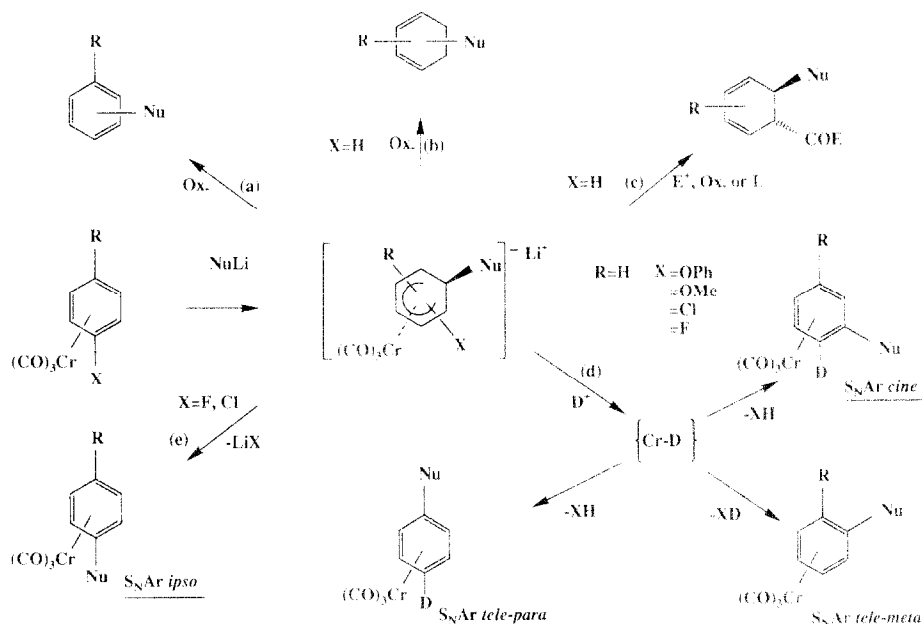


Schéma 1.

complexe arénetricarbonylchrome est traité par un carbanion puis par un acide via des hydrures de chrome intermédiaires [4] et permettent l'incorporation d'un nucléophile sans perte de l'entité tricarbonylchrome comme dans le cas des substitutions nucléophiles aromatiques *ipso* décrites dans la littérature [8–12] (Schéma 1. (e)).

De nombreux anions [4–18], tels les  $\alpha$ -cyano, les  $\alpha$ -alkoxycarbonyl ou les  $\alpha$ -dithianyl carbanions [4,7,9], les alcoolates [10] ou les thioalcoolates [11], les cyanures [8d,13], les amides [14], les anions d'oximes [15], l'anion du cyclopentadiène [16], des anions métalliques [17] ou de dérivés métalliques [18] s'additionnent facilement sur des fluoro et chloro benzénetricarbonylchrome.

Lors d'une communication préliminaire [7b], nous avons décrit que d'autres carbanions tels les carbanions d'iminoesters ou nitriles peuvent s'additionner sur des fluoroarénetricarbonylchrome. Nous décrivons maintenant en détail cette séquence d'addition-élimination *ipso* de ces nucléophiles [7b,19] sur des halogénobenzénetricarbonylchrome et l'étude conformationnelle des complexes obtenus en solution. En particulier les inéquivalences magnétiques des protons aréniques observées dans le cas des complexes disubstitués **3a**, **3c** et **3d** sont telles que nous avons entrepris leurs études conformationnelles tant à l'état solide qu'en solution.

## Résultats et discussion

### Synthèse des iminoesters ou nitriles $\alpha$ -arylés

L'*ortho*, le *méta* et le *para*-fluorotoluénetricarbonylchrome **2a**, **2b** et **2c** réagissent avec le carbanion secondaire de l'iminoester **1a** pour donner les complexes résultant d'une  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar ipso}$  [7b]. Ces réactions ont lieu en solution dans le THF (Tableau 1.

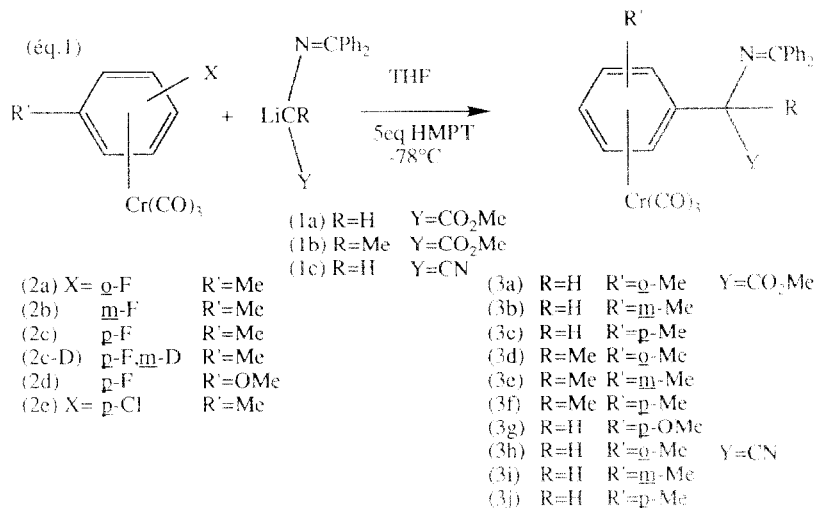
Tableau 1

Addition des anions **1** sur les fluoro ou sur les chloroarènetricarbonylchrome **2**

Complexe	Carbanion	Produit	Solvant (Rdt (%))	Entrée
<b>2a</b>	<b>1a</b>	<b>3a</b>	THF (45)	<b>1a</b>
			THF, 5 eq. HMPT (53), 2 eq. <b>1a</b>	<b>1b</b>
<b>2b</b>	<b>1a</b>	<b>3b</b>	THF (39)	<b>2a</b>
			THF, 5 eq. TMEDA (59), 2 eq. <b>1a</b>	<b>2b</b>
			THF, 5 eq. HMPT (60), 2 eq. <b>1a</b>	<b>2c</b>
<b>2c</b>	<b>1a</b>	<b>3c</b>	THF, 2 eq. <b>1a</b> (45)	<b>3a</b>
			THF, 5 eq. HMPT (59), 2 eq. <b>1a</b>	<b>3b</b>
<b>2a</b>	<b>1b</b>	<b>3d</b>	THF (4)	<b>4a</b>
			THF, 5 eq. HMPT (3), 2 eq. <b>1b</b>	<b>4b</b>
<b>2b</b>	<b>1b</b>	<b>3e</b>	THF, 5 eq. HMPT (55)	<b>5</b>
<b>2c</b>	<b>1b</b>	<b>3f</b>	THF (45)	<b>6a</b>
			THF, 5 eq. HMPT (60), 2 eq. <b>1b</b>	<b>6b</b>
<b>2d</b>	<b>1a</b>	<b>3g</b>	THF, 5 eq. HMPT (61), 2 eq. <b>1a</b>	<b>7</b>
<b>2e</b>	<b>1a</b>	<b>3c</b>	THF (4)	<b>8</b>
<b>2e</b>	<b>1b</b>	<b>3f</b>	THF (20)	<b>9</b>
<b>2a</b>	<b>1c</b>	<b>3h</b>	DME (45)	<b>10a</b>
			THF, 5 éq. HMPT (55), 2 éq. <b>1c</b>	<b>10b</b>
<b>2b</b>	<b>1c</b>	<b>3i</b>	DME (15)	<b>11a</b>
			THF/dioxane 15/10, 5 éq. TMEDA (19)	<b>11b</b>
			THF, 5 éq. HMPT (55) 2 éq. <b>1c</b>	<b>11c</b>
<b>2c</b>	<b>1c</b>	<b>3j</b>	DME (19)	<b>12a</b>
			THF/dioxane 15/10, 5 éq. TMEDA (27)	<b>12b</b>
			THF, 5 éq. HMPT (55) 2 éq. <b>1c</b>	<b>12c</b>
<b>2e</b>	<b>1c</b>	<b>3j</b>	THF, 5 éq. HMPT (56), 2 éq. <b>1c</b>	<b>13</b>

entrées **1a**, **2a** et **3a**). L'adjonction de TMEDA ou d'HMPT comme cosolvant augmente légèrement les rendements de ces réactions (Tableau 1, entrées **1b**, **2b**, **2c** et **3b**). Les complexes de départ **2a** et **2b** sont à chiralité plane *ortho* ou *méta* et un nouveau centre chiral carboné est créé au cours de la réaction, conduisant à la formation de diastéréoisomères racémiques. Dans le cas du carbanion secondaire **1a**, aucune induction asymétrique n'apparaît au cours du déroulement stéréochimique de la réaction contrairement aux cas étudiés avec les carbanions tertiaires au paragraphe suivant.

Les complexes **2a**, **2b** et **2c** réagissent avec le carbanion tertiaire de l'iminoester **1b** en solution dans le THF en présence d'HMPT (5 éq.) à  $-78^{\circ}\text{C}$  pour donner les produits **3d-U, L** (3%), **3e-U, L** (55%) et **3f** (60%) (Tableau 1, entrées **4b**, **5** et **6b**) en utilisant la nomenclature décrite dans la littérature dans le cas des complexes chiraux [21]. Il est à noter que le rendement faible en complexe **3d** (Tableau 1, entrées **4a** et **4b**) pourrait être expliqué par l'encombrement stérique provoqué par le carbanion tertiaire **1b** lors de son approche du complexe *ortho*-disubstitué **2a**. Dans

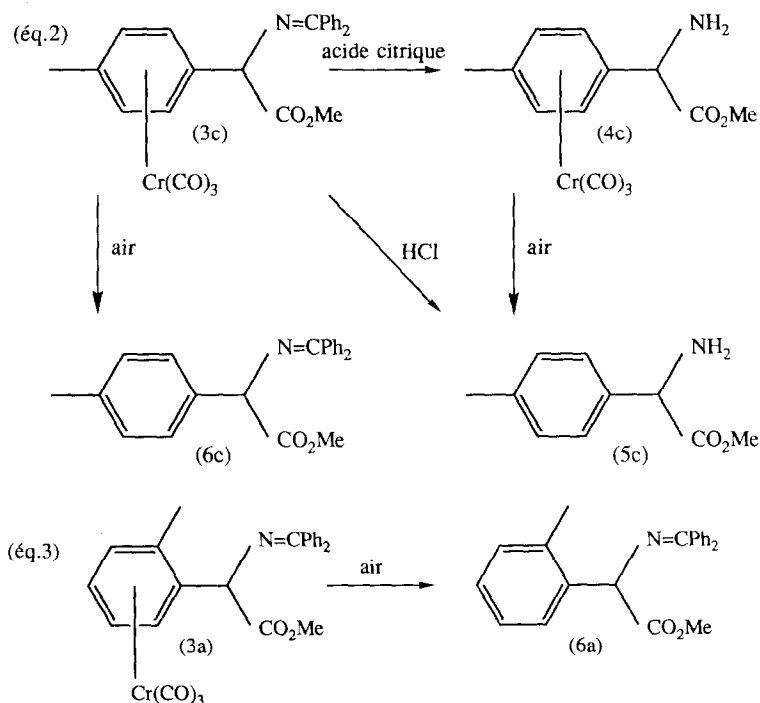


le cas du complexe *mé*ta-disubstitué **2b**, la réaction s'effectue avec un rendement de 55% en solution dans le THF et 5 équivalents d'HMPT (Tableau 1, entrée 5). Nous obtenons une certaine induction asymétrique au cours du déroulement stéréochimique de la réaction: les complexes **3h-L** et **3h-U** sont formés dans le rapport 61/39.

Dans le cas du *para*-fluoro-anisoletricarbylchrome **2d**, le carbanion secondaire **1a** livre le complexe **3g** (61%) (*éq. 1*, Tableau 1, entrée 7). Le carbanion **1a** réagit aussi avec le *para*-chloro-toluénétricarbylchrome **2e** pour donner le complexe **3c** avec un rendement très faible (Tableau 1, entrée 8). Ce résultat est conforme à ceux décrits dans la littérature qui rapportent que les fluoroarénétricarbylchrome réagissent plus facilement que les chloroarénétricarbylchrome [8]. Par contre, un rendement de 20% en complexe **3f** a pu être obtenu par action du dérivé chloré **2e** sur le carbanion tertiaire **1b** (Tableau 1, entrée 9).

L'hydrolyse du groupe imino du complexe **3c** donne avec l'acide citrique l'aminoester correspondant **4c** et avec HCl l'*N* aminoester **5c** (*éq. 2*). Les produits **3a-U,L** et **3c** conduisent par oxydation à l'air aux  $\alpha$ -aryl-iminoester **6a** et **6c** (*éq. 2* et 3).

Les mêmes études ont été entreprises dans le cas du carbanion de l'imino-nitrile **1c**. Avec l'*ortho*-fluorotoluénétricarbylchrome **2a** en solution dans le diméthoxyéthane (DME), le rendement n'est que de 45%, dans le THF en présence de 5 équivalents d'HMPT, il passe à 55% et reste le même qu'on utilise un ou deux équivalents d'anion **1c** (Tableau 1, entrées 10a et 10b). Il est à remarquer que les couples *L* et *U* des complexes **3h** sont obtenus dans ces différents cas dans le rapport moyen de 60:40. Avec le complexe du *mé*ta-fluorotoluène **2b**, le carbanion **1c** ne fournit le complexe **3i** qu'avec un rendement de 15% dans le DME et de 19% dans un mélange THF/dioxane (15/10) en présence de TMEDA (5 *éq.*) mais avec un rendement de 55% dans le THF et 5 équivalents d'HMPT (Tableau 1, entrées 11a, b et c). Dans ce dernier cas, il n'est pas possible de déterminer les proportions des couples *L* et *U*. La même différence de réactivité a été constatée dans le cas du



complexe *para*-disubstitué **2c** (Tableau 1, entrées 12a, b et c). Le carbanion **1c** réagit avec le *para*-chlorotoluénetricarbonylchrome **2e** avec un rendement moyen pour fournir de nouveau le complexe **3j** (Tableau 1, entrée 13).

#### Etude RMN $^1\text{H}$ des complexes *ortho*-disubstitués

La courbe d'intégration du spectre RMN  $^1\text{H}$  des produits *ortho*-disubstitués **3a-U,L** indique que les deux couples de diastéréoisomères se sont formés dans les proportions 50/50. Ces diastéréoisomères peuvent être séparés facilement par chromatographie sur colonne de silice puis recristallisés (Fig. 1a).

A l'état solide, la structure radiocristallographique des monocristaux de l'un des diastéréoisomères racémiques obtenus à partir des complexes **3a-U,L** et **3d-U,L** indique qu'il s'agit respectivement du complexe racémique **3a-(1S)-(7S)** **3a-(1R)-(7R)**, noté **3a-RR,SS** ou **3a-L** [21g] et du complexe racémique **3d-L**. La structure du complexe **3a-L** indique également que l'hydrogène H-6 est presque éclipsé par un vecteur chrome-carbonyle (Fig. 6). Si on dissout les monocristaux qui nous ont servi à faire les structures radiocristallographiques de **3a-L** ou de **3d-L** dans  $\text{CDCl}_3$ , les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces complexes indiquent que les protons H-6 de ces diastéréoisomères résonnent respectivement à 6.40 (**3a-L**, Fig. 1a) et à 6.58 ppm (**3d-L**, Fig. 2), c'est à dire à des champs faibles. On peut donc constater que le trépied du complexe **3a-L** adopte la même conformation en solution qu'à l'état solide puisque l'hydrogène H-6 résonne au champ le plus faible à 6.40 ppm (Tableau 2a). Or il est bien connu que les protons aréniques qui résonnent aux champs les

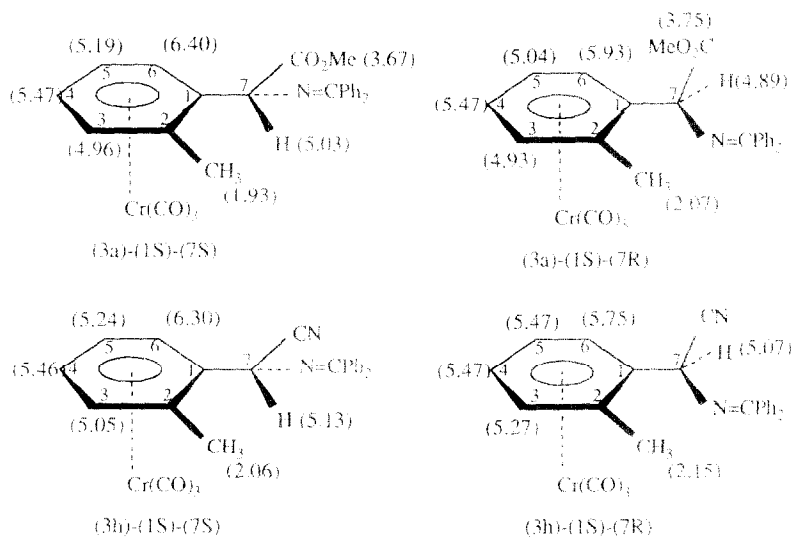


Fig. 1a. Conformation et données RMN des complexes **3a** et **3b**.

plus faibles sont éclipsés par un vecteur chrome-carbonyle [1d]. Il apparaît donc que le proton H-6 qui se trouve être le plus encombré résonne au champ le plus faible et correspond au couple *L*. Par conséquent le proton H-6 du couple *U* résonne à 5.93 ppm (Fig. 1a). Cette attribution des déplacements chimiques à 6.40 et à 5.93 ppm aux protons H-6 respectivement des diastéréoisomères *L* et *U* n'offre aucune ambiguïté puisque les déplacements chimiques des autres protons aréniques H-3, H-4 et H-5, plus éloignés du centre benzylique chiral, sont à peu près les mêmes dans le cas des deux diastéréoisomères et toute confusion dans l'attribution des protons H-3 et H-6 est de ce fait éliminée (Tableau 2a).

Par le même raisonnement, nous affectons les deux déplacements chimiques des protons H-6 du complexe **3d-L** à 6.58 et du complexe **3d-U** à 5.67 ppm (Fig. 2). Par analogie, nous affectons les deux déplacements chimiques du proton H-6 du complexe **3h** à 6.30 pour le couple *L* et à 5.75 ppm pour le couple *U* (Fig. 1a et Tableau 2a).

Sachant que le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **6a**, obtenu par décomplexation sous l'action de la lumière du composé **3a-L,U** (éq. 3, Tableau 2c) présente des résonances entre

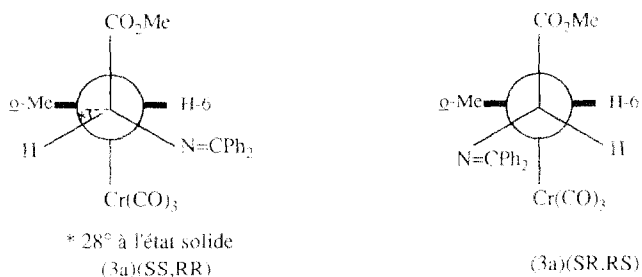


Fig. 1b. Projections de Newman proposées pour les couples **3a**-(SS,RR) et **3a**-(SR,RS).

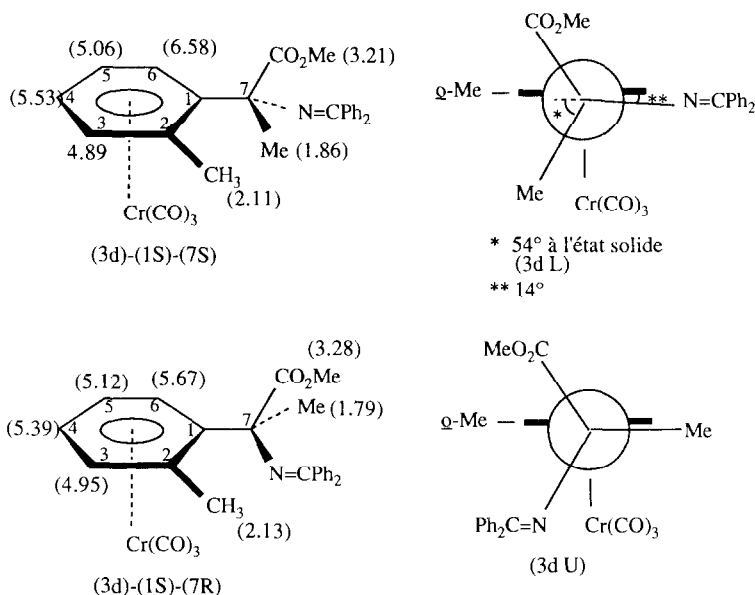


Fig. 2. Conformation et projection de Newman proposées pour les complexes **3d-L** et **3d-U**.

Tableau 2a

RMN  $^1\text{H}$  des complexes **3** *ortho*-disubstitués

Complexe	H-6	H-5	H-4	H-3 <sup>a</sup>	ArMe	ArCH	OMe
<b>3a-L</b> <sup>b</sup>	6.40	5.19	5.47	4.96	1.93	5.03	3.69
<b>3a-U</b> <sup>c</sup>	5.93	5.04	5.47	4.93	2.07	4.89	3.75
<b>3d-L</b> <sup>d</sup>	6.58	5.06	5.53	4.89	2.11	<sup>e</sup>	3.21
<b>3d-U</b> <sup>f</sup>	5.67	5.12	5.39	4.95	2.11	<sup>g</sup>	3.28
<b>3h-L</b>	6.30	5.24	5.46	5.05	2.06	5.13	–
<b>3h-U</b> <sup>h</sup>	5.75	5.47	5.47	5.27	2.15	5.07	–

<sup>a</sup> En *ortho* du groupe méthyle. <sup>b</sup> Structure radiocristallographique. <sup>c</sup> Déplacements chimiques proposés; la proportion des diastéréoisomères *L/U* 50/50. <sup>d</sup> Structure radiocristallographique. <sup>e</sup> ArC(Me): 1.86. <sup>f</sup> La proportion des diastéréoisomères *L/U* 80/20. <sup>g</sup> ArC(Me): 1.79. <sup>h</sup> La proportion des diastéréoisomères *L/U* 61/39.

Tableau 2b

Blindages des protons aréniques lors de la complexation de l'arène **6a** par l'entité tricarbonylchrome

	H-3	H-4	H-5	H-6
$\delta(\mathbf{3a-L})$	4.96	5.47	5.19	6.40
$\delta(\mathbf{6a})$	7.19	7.59	7.49	7.81
$\Delta\delta^a$	2.23	2.12	2.30	1.41
$\delta(\mathbf{3a-U})$	4.93	5.47	5.04	5.93
$\delta(\mathbf{6a})$	7.19	7.59	7.49	7.81
$\Delta\delta^b$	2.26	2.12	2.45	1.88

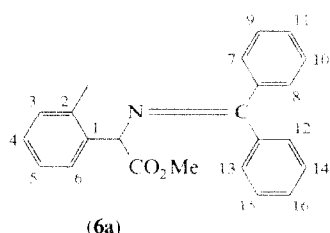
<sup>a</sup>  $\Delta\delta = \delta(\mathbf{6a}) - \delta(\mathbf{3a-L})$ . <sup>b</sup>  $\Delta\delta = \delta(\mathbf{6a}) - \delta(\mathbf{3a-U})$ .

Tableau 2c

RMN  $^1\text{H}$  du composé **6a**

H-3	H-4	H-5	H-6	H-7 H-8	H-9 H-10	H-11	H-12-H-16
7.19	7.59	7.49	7.81	7.71	7.33	7.39	7.44 (2H) <sup>b</sup>
m	dd app. <sup>a</sup>	t	dd				7.16 (1H)
							7.07 (1H)
							7.05 (1H) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ce proton apparaissant sous forme d'un multiplet mal résolu à 20 °C, un spectre de RMN a été effectué à 45 °C/ $\text{CDCl}_3$  et ce proton apparait sous forme du triplet attendu (c.f. partie expérimentale).<sup>b</sup> Multiplet non résolu, l'attribution des déplacements chimiques des protons H-12 à H-16 n'a pu être faite en COSY. <sup>c</sup> Ce proton apparait sous forme d'un multiplet élargi en faveur d'une rotation lente de ce groupe phényle par rapport à l'échelle de temps de la RMN 500 MHz. Le même spectre effectué à 50 °C affine ce massif.



7.0 et 7.7 ppm pour les 14 protons aromatiques (spectre non résolu au premier ordre à un champ de 200 MHz), sachant qu'une différence de déplacements chimiques de 1.44 ppm existe entre les protons H-6 et H-3 du complexe **3a-L** (Tableau 2a) et sachant enfin que de si grandes différences de déplacements chimiques dans le cas de complexes arénetricarbonylchrome *ortho*-disubstitués même encombrés [28c] n'ont jamais été observées, une telle différence de déplacement chimique dans le cas du complexe **3a-L** ne peut être expliquée uniquement par des effets de substituants. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude RMN  $^1\text{H}$  de l'arène libre **6a** à un champ de 500 MHz de manière à connaître les effets de substituants et les blindages subis par chaque proton arénique lors de la complexation de l'arène **6a** par l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . L'étude de cet arène libre montre que les quatre protons aréniques H-3, H-4, H-5 et H-6 résonnent respectivement à 7.19, 7.59, 7.49 et à 7.81 ppm (Tableau 2c). Nous attribuons le déplacement chimique du proton qui résonne au champ le plus faible au proton H-6, par analogie à ce que nous avons trouvé dans le cas du complexe **3a**. Si nous calculons la différence de déplacements chimiques qu'ont subis les protons aréniques en passant de l'arène libre **6a** au complexe **3a-L** ou **3a-U**, nous pouvons calculer les différences de déplacements chimiques  $\Delta\delta$  indiquées au Tableau 2b. Ces blindages, lors de la complexation de l'arène par l'entité tricarbonylchrome, sont de l'ordre de 2.1 à 2.4 ppm pour les protons H-3, H-4 et H-5, mais bien plus faibles pour les protons H-6 de 1.41 et 1.88 ppm respectivement pour les couples *L* et *U* (Tableau 2b).

On constate aussi que la différence de déplacements chimiques entre deux protons aréniques de l'arène libre **6a** n'excède pas 0.62 ppm pour les protons H-3 et H-6 alors qu'elle est de plus du double (1.44 ppm) dans le cas du complexe **3a-L** et de 1.00 ppm dans le cas du complexe **3a-U**. On constate aussi que l'hydrogène



benzylique du couple **3a-L** résonne à un champ plus faible. (5.03 ppm) que celui du couple **3a-U** (4.89 ppm) alors que le groupe méthyle du couple **L** résonne à un champ plus fort (1.93 ppm) que celui du couple **U** (2.07 ppm). Ces données montrent clairement que les différences de déplacements chimiques observées dans le cas des produits **3a-L,U** ne peuvent être expliquées uniquement par des effets de substituants ou par des effets conformationnels de l'entité tricarbonyle. Si nous ne pouvons pas connaître la conformation de **3a-L,U** en solution, toujours est-il que nous pouvons représenter Fig. 1b la conformation du complexe **3a-L** à l'état solide sous forme de projection de Newman: l'angle de torsion entre l'hydrogène benzylique et le plan de l'arène est de 28°.

Le produit **3d-L,U**, obtenu par addition du carbanion **1b** sur le complexe **2a** présente un spectre RMN <sup>1</sup>H compliqué. Après plusieurs chromatographies sur colonne de silice, il est possible d'obtenir pur le couple **3d-L**. Il est à noter que ce même complexe **3d** a été obtenu avec un rendement de 94% en traitant le couple **3a-L** par NaH et MeI et fait remarquable: les couples **L** et **U** se trouvent dans le rapport 80/20 d'après la courbe d'intégration du spectre RMN <sup>1</sup>H. Les protons aréniques des complexes **3d** présentent des différences de déplacement chimique les plus grandes jamais observées dans la littérature:  $\delta(\text{H-6}) - \delta(\text{H-3}) = 1.69$  ppm dans le cas du complexe **3d-L** et 1.72 ppm dans le cas du complexe **3d-U** et aussi les plus grandes différences de déplacements chimiques entre deux protons aréniques adjacents: 1.52 ppm (Tableau 2a). Quant aux protons H-6 de chaque couple de diastéréoisomères, ils présentent la plus grande différence de déplacement chimique observée dans le cadre de cette étude: 0.91 ppm.

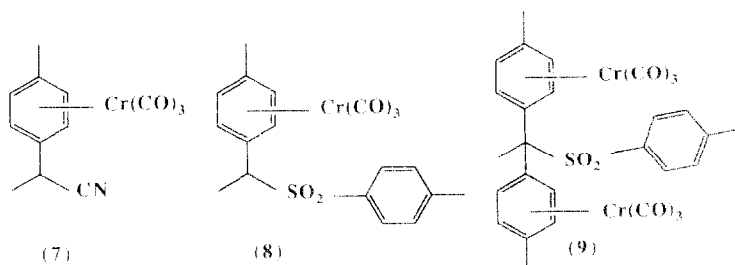
A l'état solide, les angles de torsion entre le groupe méthyle en position benzylique et le plan du cycle arénique et entre la liaison C(benzyl.)-N du résidu imino avec le plan du cycle sont respectivement de 54 et de 14° (Fig. 2). Cette conformation représentée Fig. 2 correspond donc à celle où les groupes méthyle et imino sont du même côté que le trépied Cr(CO)<sub>3</sub>.

Il est intéressant enfin de comparer les spectres de RMN <sup>1</sup>H des différents complexes *ortho*-disubstitués. En effet, les protons aréniques de chaque couple **L** ou **U** présentent des résonances à des champs presque équivalents pour les protons H-3, H-4 et H-5, mais seuls les protons H-6, proches du centre benzylique chiral sont les plus influencés et reflètent comme nous l'avons vu précédemment la proximité de la chiralité observée dans les cas des produits **3a-L, U, 3d-L,U** et **3h-L,U** (Tableau 2a).

#### *Etude RMN <sup>1</sup>H des complexes para-disubstitués*

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes arénetricarbonylchrome *para*-disubstitués sont en général simples [20] et sont souvent résolus au premier ordre. Par exemple les protons aréniques du *para*-chlorotoluénetricarbonylchrome (**2e**) résonnent à 5.67 (d,  $J = 7$ ) et à 5.90 (d,  $J = 7$ ) dans CDCl<sub>3</sub> [6d]. Ceux du *para*-fluoroanisotri-carbonylchrome (**2d**) présentent deux résonances centrées à 5.54 (dd,  $J = 7$  et 4) et à 5.19 (dd,  $J = 7$  et 4, cf. Partie expérimentale). Les quatre protons du *para*-fluoro-toluénetricarbonylchrome résonnent sous forme d'un doublet à 5.35 ppm en accord avec quatre protons magnétiquement équivalents et des constantes de couplage  $J(\text{HF})$  *ortho* et *mé*ta identiques (cf. Partie expérimentale). Dans le cas de nombreux autres complexes *para*-disubstitués que nous avons synthétisés récemment dont un carbone benzylique est substitué par trois groupes différents, les deux couples de

protons diastéréotopiques résonnent sous forme de doublets à des champs peu différents. Citons simplement les trois cas suivants. Le *para*-tolyltricarbonylchrome-2 propionitrile **7** (cf. Partie expérimentale), la sulfone **8** [6g] et le complexe dinucléaire **9** [6g] présentent des protons diastéréotopiques en position *mé*ta et *mé*ta' par rapport au groupe méthyle qui résonnent à des champs voisins (Tableau 3a, entrées 8–10).



L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du complexe **3c** nous a permis de corréler les protons entre eux et avec les carbones correspondants mais pas d'affecter à chaque proton son signal. C'est pourquoi nous avons préparé le *para*-fluoro-toluènedeutérié en *ortho* du fluor, complexe que nous avons appelé **2c-D** pour rappeler qu'il s'agit du complexe **2c** deutérié. Ce complexe est obtenu par traitement du complexe **2c** par du  $^n\text{BuLi}$  puis par  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ . L'addition du carbanion **1a** au fluoro-4 deutério-3 toluènetricarbonylchrome **2c-D** livre le produit que nous appelons **3c-D-U.L.**: il s'agit du complexe **3c** deutérié en *mé*ta du groupe méthyle dont nous avons représenté Fig. 3a les deux couples de diastéréoisomères. L'analyse du mélange des diastéréoisomères par RMN  $^1\text{H}$  indique que les protons aréniques qui résonnent à 6.18, 5.49, 5.14 et 5.01 ppm intègrent respectivement dans les propor-

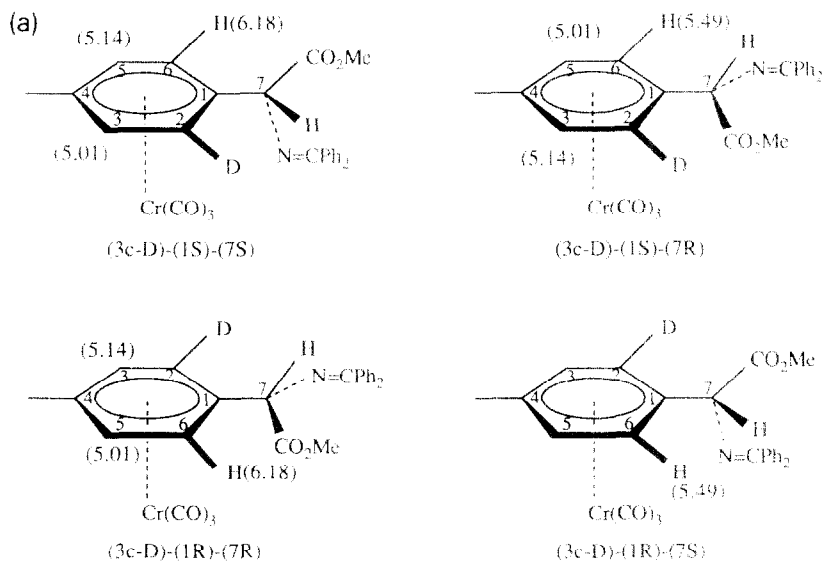


Fig. 3a. Représentation du produit **3c-D** trisubstitué et quelques données RMN  $^1\text{H}$ .

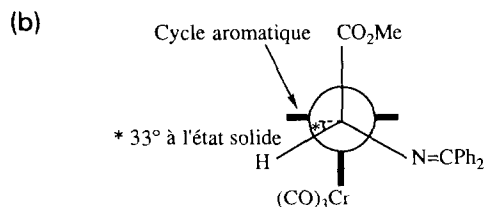


Fig. 3b. Projection de Newman proposée pour le couple **3c**.

tions suivantes: 0.5/0.5/1/1 (Fig. 3a). Ces données indiquent clairement que les protons H-2 et H-6 en *mé*ta du groupe méthyle du complexe **3c** résonnent à 6.18 et 5.49 ppm.

Nous avons affecté les déplacements chimiques des protons H-6 du produit **3c-D** (Fig. 3a) par analogie au raisonnement que nous avons utilisé pour affecter ceux des complexes **3a** et **3d**. C'est la raison pour laquelle nous avons attribué au proton H-6 du complexe trisubstitué **3c-D** le signal à 6.18 ppm au couple *L* et le signal à 5.49 ppm au couple *U* \*. Le complexe **3c** adopte à l'état solide une conformation telle que le groupe imino et l'hydrogène benzylique se trouvent en dessous du plan de l'arène et telle que le groupe ester se place en position *trans* par rapport à l'entité Cr(CO)<sub>3</sub>. L'angle dièdre entre le proton benzylique et le plan de l'arène est de 33° (Fig. 3b).

Dans le cas des complexes *para*-disubstitués **3c**, **3f**, **3g** et **3j**, les protons aréniques diastéréotopiques présentent aussi des signaux à des champs très différents (Tableau 3a, entrées 1, 2, 3 et 7). En particulier dans le cas du dérivé *para*-disubstitué **3g**, les déplacements chimiques qui sont donnés au Tableau 3a, entrée 3 indiquent que la différence des déplacements chimiques des protons H-5 et H-6 est encore plus grande que celle trouvée dans le cas du dérivé **3c**: 1.15 ppm au lieu de 1.04 ppm (Tableau 3a, entrées 1 et 3).

Si nous calculons, comme dans le cas des complexes *ortho*-disubstitués, les blindages qu'ont subis les protons aréniques en passant de l'arène libre **6c** au complexe **3c**, nous obtenons les résultats décrits au Tableau 3b (éq. 2) \*. Les protons H-2 et H-6 ont subi les moins forts blindages de complexation: respectivement 1.64 et 0.95 ppm, par contre les protons H-3 et H-5 ont subi des blindages normaux de 2.30 et 2.17 ppm. Ces quatre blindages sont en parfait accord avec une conformation du tripode Cr(CO)<sub>3</sub> du complexe **3c** en solution éclipsant le groupe méthyle et *anti*-éclipsée avec le résidu imino-ester [1d]. En effet, comme nous l'avons décrit précédemment, les protons qui résonnent aux champs les plus faibles et (ou) qui subissent le plus faible blindage de complexation, sont en général éclipsés par un vecteur carbonylchrome [1i] (Tableau 3b).

\* On constate donc que le signal qui résonne au champ le plus faible [22] subit un débblindage dû à un encombrement stérique important comme dans le cas d'un encombrement stérique dû à un carbone *sp*<sup>3</sup> substitué par des hydrogènes ou des groupes méthyles dans le cas d'arènes libres: le proton correspondant à ce signal pourrait bissecter approximativement les groupes imino et ester du carbone benzylique (Fig. 3b). Inversement le signal du proton H-6 du complexe **3c-D** du couple (*SR*, *RS*) moins contraint stériquement car proche de l'hydrogène benzylique résonne à un champ plus fort (5.49 ppm) (Fig. 3a). A ce sujet, Brocard et al. ont décrit des RMN <sup>1</sup>H de diastéréoisomères qui correspondent bien aux constatations que nous venons de décrire [21i,k].

Tableau 3a

RMN  $^1\text{H}$  de composés *para*-disubstitués

Entrée	Composés	H-2 <sup>a</sup>	H-3	H-5	H-6 <sup>d</sup>	ArMe	ArCH	CO <sub>2</sub> Me
1	<b>3c</b> <sup>a</sup>	5.49	5.01	5.14	6.18	2.18	4.67	3.69
2	<b>3f</b> <sup>a</sup>	5.86	5.07	5.05	6.09	2.20	4.61	3.31
3	<b>3g</b> <sup>a</sup>	5.60	4.99	5.12	6.27	2.17	4.61	3.70
4	<b>4c</b> <sup>a</sup>	5.65	5.11	5.13	5.73	2.17	4.30	3.76
5	<b>5c</b> <sup>a</sup>	7.15	7.26	7.26	7.15	2.33	4.58	3.66
6	<b>6c</b> <sup>a</sup>	7.13	7.31	7.31	7.13	2.32	5.12	3.67
7	<b>3j</b> <sup>a</sup>	5.46	5.18	5.10	5.96	2.20	4.92	—
8	<b>7</b> <sup>b</sup>	5.87	5.52	5.52	5.87	2.22	3.99	—
9	<b>8</b> <sup>c</sup>	4.44	5.08	5.08	4.34	1.63	3.61	—
10	<b>9</b> <sup>c</sup>	5.49	4.17	4.28	5.79	1.64	—	—

<sup>a</sup> CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>. <sup>c</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>d</sup> En position *méta* par rapport au groupe méthyle, cf. Fig. 3. <sup>e</sup> ArCMe: 1.60. <sup>f</sup> Ar-OMe: 3.70.

Tableau 3b

Blindages des protons aréniques lors de la complexation de l'arène **6c** par l'entité tricarbonylchrome

	H-2	H-3	H-5	H-6
$\delta(\mathbf{3c})$	5.49	5.01	5.14	6.18
$\delta(\mathbf{6c})$	7.13	7.31	7.3	7.13
$\Delta\delta^a$	1.64	2.30	2.17	0.95

<sup>a</sup>  $\Delta\delta = \delta(\mathbf{6c}) - \delta(\mathbf{3c})$  \*.

L'inéquivalence important des déplacements chimiques des complexes **3c**, **3f** et **3g** obtenus pourrait refléter soit tout simplement la proximité du centre benzylque chiral soit l'existence d'une conformation prédominante mettant en jeu une stabilisation entre le groupe imino et un vecteur chrome-carbonyle. Cette dernière

\* Ces données montrent que le calcul de la population  $x$  du conformère majoritaire en solution d'un complexe arénetricarbonylchrome [1d,27] selon l'équation 4 ne doit être utilisé que dans des cas simples et avec une extrême prudence, même si cette équation a été modifiée en utilisant des effets de substituants [27d] (Schéma 2) et même si cette équation n'a pas été proposée pour des complexes substitués en position benzylque par un carbone chiral.  $\delta_1$  représente le déplacement chimique de l'hydrogène éclipsé par un vecteur Cr-CO et  $\Delta\delta_{\text{max}}$  est égal selon les auteurs à 0.45 ppm [27a], à 0.60 ppm [27b], à 0.88 ppm [27d,1d]. Il semblerait intéressant, soit de modifier encore cette équation de manière à pouvoir traiter les cas où les différences de déplacements chimiques observées  $\delta_1 - \delta_2$  dépassent  $\Delta\delta_{\text{max}}$ , soit de changer encore une fois la valeur très arbitraire de  $\Delta\delta_{\text{max}}$ .

$$\delta_1 - \delta_2 = (2x - 1)\Delta\delta_{\text{max}} \quad (4)$$

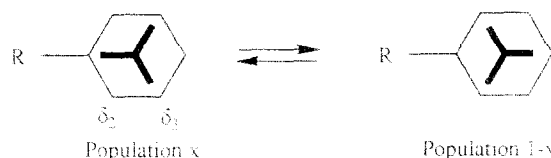


Schéma 2. Équilibre entre deux conformères.

hypothèse \* repose sur le fait qu'une telle inéquivalence des déplacements chimiques n'est observée ni dans le cas où l'imino est hydrolysée en amine **4c** alors que ce complexe est toujours doté d'un centre benzylique chiral, ni dans le cas où le complexe comporte seulement une fonction nitrile ou ester, c'est à dire dans le cas où le groupe imino du complexe **3c** a été remplacé par un hydrogène. Sachant que la liaison Cr=C=O peut être représentée par un atome de chrome polarisé négativement et un atome de carbone polarisé positivement, ce dernier pourrait stabiliser le groupe imino. En effet, il est bien connu dans la littérature qu'un alkylolithium s'additionne facilement sur le carbone électrophile de la liaison Cr-C-O [25]. Nous n'excluons pas non plus des interactions dipôle-dipôle [26a] ou des interactions entre les paires *n* du Cr [26b] et les orbitales de la double liaison N=C.

Si une telle conformation préférentielle existe, nous pouvons reprendre le cas de deux autres complexes. En effet, si nous admettons que la conformation du complexe **3d-L** en solution est la même que celle trouvée à l'état solide, le groupe ester se trouverait en position *trans anti*-périplanaire par rapport au trépied Cr(CO)<sub>3</sub>. Cette hypothèse est étayée par le fait que les protons de l'ester des complexes **3a-L** et **3a-U** résonnent à peu près au même champ 3.69 et 3.75 ppm Tableau 2a) que ceux de l'arène libre correspondant **6a** 3.69 ppm. Si le groupe ester se trouvait en position *cis* par rapport à l'entité Cr(CO)<sub>3</sub>, l'anisotropie diamagnétique de cette dernière déblinderait le déplacement chimique de ces protons. Cette affirmation repose sur le fait qu'il est bien connu [4c,24] que le méthyle proximal du diméthyl-9,9 xanthénetricarbonylchrome résonne à un champ plus faible (1.88 ppm) que le méthyle distal (1.53 ppm) [4c]. Cette conformation représentée Fig. 2 correspond donc à celle où les groupes méthyle et imino sont du même côté que le trépied Cr(CO)<sub>3</sub>. Si une telle conformation préférentielle existe, le complexe **3c** adopterait aussi en solution la même conformation que celle trouvée à l'état solide dont la projection de Newman est représentée Fig. 3b en accord avec le fait que les trois hydrogènes du groupe ester du complexe **3c** résonnent au même champ que ceux de l'arène libre **6c** (Tableau 3a, entrées 1 et 6).

#### *Etude RMN <sup>1</sup>H des complexes méta-disubstitués*

Les déplacements chimiques des protons des complexes *méta*-disubstitués sont rassemblés Tableau 4. Dans le cas des anions secondaires **1a** et **1c**, les couples *L* et *U* des complexes **3b** et **3i** sont formés en quantité à peu près égales. Par contre, dans le cas de l'addition de l'anion tertiaire **1b** sur le complexe **2b** il se forme un mélange de diastéréoisomères **3e-L,U** dans le rapport 35/65 indiquant une faible induction asymétrique au cours du déroulement stéréochimique de la réaction. Comme attendu, dans le cas des complexes *méta*-disubstitués, les signaux des protons H-2 et H-6 reflètent plus la proximité du carbone benzylique chiral que ceux des protons

\* Il est à signaler que des empêchements à la rotation d'une liaison C-C entre un groupe aryle et un groupe alkyle ont été bien décrits dans la littérature [22] dans le cas de composés organiques. Mais dans le cas des amino et des iminoesters **5c** et **6c** non complexés au tripode Cr(CO)<sub>3</sub> (éq. 2), nous observons les déplacements chimiques des protons aréniques à des champs voisins (Tableau 3a). En d'autres termes, l'importante non équivalence des déplacements chimiques observée dans le cas des complexes **3c**, **3f**, **3g** et **3j** ne provient pas essentiellement des effets de substituants puisque dans le cas des arènes libres les couples de protons *ortho* et *méta* présentent des déplacements chimiques voisins. Les effets de substituants, à eux seuls, ne peuvent donc en aucun cas rendre compte de telles différences.

Tableau 4

RMN <sup>1</sup>H des complexes *mé*ta-disubstitués

Entrée	Complexe	H-2	H-4	H-5	H-6	ArMe	ArCH	OMe
1	3b <sup>a</sup>	6.02	5.20 <sup>b</sup>	5.45	6.00 <sup>b</sup>	2.13	4.73	3.67
		5.28	5.25 <sup>c</sup>	5.25 <sup>c</sup>	5.25 <sup>c</sup>	2.25	4.74	3.68
2	3e <sup>d</sup>	5.78	5.29 <sup>e,h</sup>	5.34 <sup>e</sup>	5.82 <sup>h</sup>	2.20	4.74	3.32
		5.61	5.27 <sup>a,h</sup>	5.31 <sup>d</sup>	5.68 <sup>h</sup>	2.21	4.74	3.33
3	3i <sup>h</sup>	5.65	5.18 <sup>e,i</sup>	5.47	5.65 <sup>h,i</sup>	2.20	4.99 <sup>i</sup>	3.33
		5.18 <sup>e</sup>	5.18 <sup>e</sup>	5.19	5.18 <sup>e</sup>	2.20	5.00 <sup>i</sup>	—

<sup>a</sup> Les couples **3b-L** et **3b-U** sont obtenus en proportions identiques. <sup>b</sup> Déplacements chimiques donnés sous toute réserve. <sup>c</sup> Multiplet. <sup>d</sup> Les couples **3e-L** et **3e-U** sont obtenus dans le rapport 65/35 ou 35/65. <sup>e</sup> Multiplet (4H). <sup>f</sup> Me: 1.68 ou <sup>g</sup>. <sup>h</sup> Me: 1.69 ou <sup>i</sup>. <sup>h</sup> Les complexes **3i-L** et **3i-U** sont obtenus dans le rapport 55/45 ou 45/55. <sup>j</sup> H-4 ou H-6. <sup>k</sup> Ou <sup>l</sup>. <sup>k</sup> Ou <sup>l</sup>.

H-4 et H-5. Signalons que nous n'avons pas essayé de séparer par chromatographie sur colonne de silice ni par recristallisation les couples *L* ou *U* et que les déplacements chimiques sont indiqués au Tableau 4.

#### Structures radiocristallographiques des complexes **3a-L**, **3c** et **3d-L**

De façon à comprendre l'inéquivalence importante des déplacements chimiques des protons en *ortho* du centre chiral des produits **3** observée en solution et surtout d'affecter aux protons aréniques de chaque diastéréoisomère racémique les déplacements chimiques correspondants, nous nous sommes proposés de connaître la conformation de trois de ces complexes à l'état solide: il s'agit des complexes **3a-L**, **3c** et **3d-L**.

Les données cristallographiques et les coordonnées atomiques des complexes **3a-L**, **3c** et **3d-L** sont données Tableaux 6–9. Les distances interatomiques importantes et les angles sont donnés aux Tableaux 10–12. Les représentations ORTEP des complexes **3a-L** et **3d-L** montrent clairement la configuration *L* (*SS,RR*) des deux centres chiraux en C-1 et en C-7. Les représentations ORTEP du complexe **3c** sont représentées Fig. 7, 8. Comme attendu [1c,28], les complexes **3a-L** et **3d-L** adoptent une conformation presque éclipsée par rapport au groupe méthyle (Fig. 5, 6, 9, 10). En effet, les angles dièdres entre un vecteur chrome-carbonyle et le barycentre du cycle arénique et les carbones aréniques portant le groupe méthyle sont respectivement égaux à 17 et 12° (Tableau 5). De façon inattendue, le complexe **3c** adopte une conformation presque décalée [28] (Fig. 7, 8): l'angle dièdre

Tableau 5

Angles (°) dièdres entre un vecteur chrome-carbonyle et le barycentre Ct du cycle arénique et les carbones aréniques

	<b>3a-L</b>	<b>3c</b>	<b>3d-L</b>
C <sub>12</sub> -Cr-Ct-C <sub>2</sub>	17	28	
C <sub>13</sub> -Cr-Ct-C <sub>4</sub>	17	24	
C <sub>11</sub> -Cr-Ct-C <sub>6</sub>	16	23	
C <sub>13</sub> -Cr-Ct-C <sub>7</sub>			12
C <sub>11</sub> -Cr-Ct-C <sub>4</sub>			12
C <sub>12</sub> -Cr-Ct-C <sub>6</sub>			11

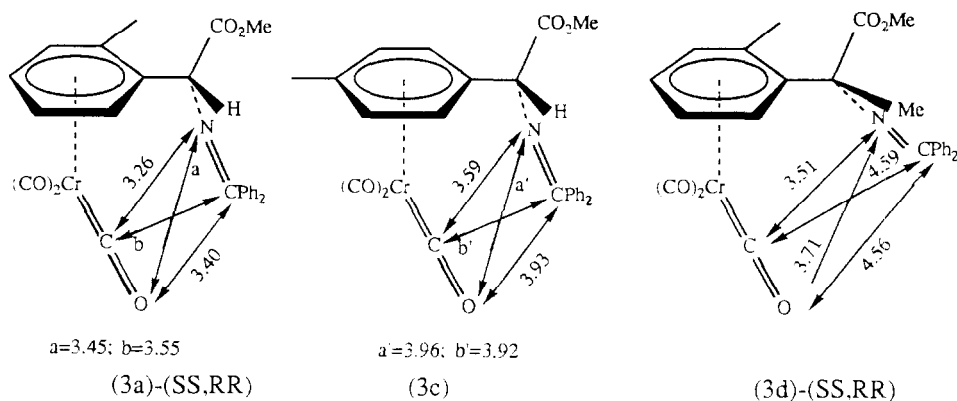


Fig. 4. Distances (Å) entre le groupe imino et un vecteur Cr-CO.

Tableau 6

Données cristallographiques

	Composé 3a-L	Composé 3c	Composé 3d-L
Formule	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> Cr	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> Cr	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> Cr
Masse molaire, g	479.45	479.45	493.48
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pc</i> 2 <sub>1</sub> <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	12.478(3)	9.220(2)	15.382(7)
<i>b</i> , Å	10.844(2)	12.736(4)	18.752(12)
<i>c</i> , Å	16.637(3)	19.664(4)	8.696(3)
$\beta$ , deg	90.99(2)		100.59(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2251	2309	2466
<i>Z</i>	4	4	4
<i>F</i> (000)	992	992	1024
<i>D</i> <sub>c</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.41	1.38	1.33
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) cm <sup>-1</sup>	5.3	5.17	4.87
Dimensions du cristal, mm	0.28 × 0.30 × 0.64	0.20 × 0.30 × 0.60	0.18 × 0.34 × 0.40
Diffractomètre	CAD4	CAD4	PW 1100
Monochromateur	graphite	graphite	graphite
Radiation	Mo-K $\alpha$ (0.71070 Å)	Mo-K $\alpha$ (0.71070 Å)	Mo-K $\alpha$ (0.71070 Å)
Température, °C	20	20	20
Type de balayage	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Largeur de balayage, deg	1.0 + 0.34 tan $\theta$	0.9 + 0.34 tan $\theta$	0.9 + 0.34 tan $\theta$
Limites en 2 $\theta$ , deg	3-50	3-50	4-50
Réflexions mesurées	3955	2122	3607
Réflexions conservées (critère de choix)	3050 ( $I > 3\sigma(I)$ )	1376 ( $I > 3\sigma(I)$ )	1830 ( $I > 3\sigma(I)$ )
<i>R</i>	0.038	0.040	0.053
<i>R</i> <sub>w</sub> <sup>a</sup>	0.038	0.041	0.054
Correct. d'absorption	non	non	non
Extinction secondaire	non	non	non
Schéma de pondération	unité	unité	unité
Nbre de paramètres	363	299	378

<sup>a</sup> Fonction minimisée  $R_w = [\sum W_i (F_o - F_c)^2 / \sum W_i F_o^2]^{1/2}$ .

Tableau 7

Coordonnées atomiques pour le composé **3a-L** (écarts standards entre parenthèses);  $U(\text{eq}) = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	0.43735(4)	0.12381(4)	0.29494(3)	0.0395
C(11)	0.4517(2)	0.2445(3)	0.3724(2)	0.0472
O(11)	0.4632(2)	0.3174(2)	0.4217(2)	0.0664
C(12)	0.4514(3)	0.0090(3)	0.3749(2)	0.0524
O(12)	0.4572(2)	-0.0648(2)	0.4248(2)	0.0740
C(13)	0.5827(2)	0.1274(3)	0.2864(2)	0.0525
O(13)	0.6752(2)	0.1311(3)	0.2816(2)	0.0727
N(1)	0.1989(2)	0.3181(2)	0.3580(1)	0.0373
C(8)	0.0657(2)	0.2067(3)	0.2802(2)	0.0394
O(1)	0.0017(2)	0.2854(3)	0.2909(2)	0.0695
O(2)	0.0495(2)	0.1118(2)	0.2319(1)	0.0521
C(9)	-0.0543(3)	0.1023(3)	0.1929(2)	0.0592
C(7)	0.1734(2)	0.1975(2)	0.3240(2)	0.0352
C(1)	0.2622(2)	0.1533(3)	0.2700(2)	0.0352
C(2)	0.2849(2)	0.0270(3)	0.2607(2)	0.0409
C(3)	0.3675(3)	-0.0079(3)	0.2072(2)	0.0495
C(4)	0.4243(3)	0.0799(3)	0.1650(2)	0.0528
C(5)	0.4025(3)	0.2041(3)	0.1747(2)	0.0515
C(6)	0.3222(2)	0.2415(3)	0.2274(2)	0.0425
C(10)	0.1917(2)	0.3345(3)	0.4337(2)	0.0361
C(20)	0.2162(2)	0.4595(3)	0.4658(2)	0.0389
C(21)	0.1788(3)	0.4978(3)	0.5399(2)	0.0553
C(22)	0.1993(3)	0.6174(4)	0.5665(2)	0.0633
C(23)	0.2592(3)	0.6954(3)	0.5220(3)	0.0642
C(24)	0.2984(3)	0.6574(3)	0.4496(2)	0.0630
C(25)	0.2765(3)	0.5412(3)	0.4212(2)	0.0500
C(14)	0.1601(3)	0.2359(3)	0.4913(2)	0.0439
C(15)	0.0542(3)	0.2181(4)	0.5098(3)	0.0747
C(16)	0.0320(5)	0.1211(6)	0.5642(3)	0.1022
C(17)	0.1077(8)	0.0510(5)	0.5961(3)	0.1001
C(18)	0.2101(6)	0.0685(4)	0.5761(3)	0.0878
C(19)	0.2370(4)	0.1613(4)	0.5248(2)	0.0651
C(26)	0.2259(3)	-0.0726(3)	0.3034(2)	0.0522

précédent est alors égal à  $24^\circ$ . Ces structures n'indiquent aucun encombrement stérique apparent entre le groupe iminoester et le tripode  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . En effet, les distances les plus petites calculées entre l'entité tricarbonylchrome et le résidu iminoester sont respectivement de 3.26, de 3.51 et de 3.59 Å dans le cas des complexes **3a-L**, **3d-L** et **3c**, distances bien trop grandes pour inhiber stériquement la rotation de ces entités (Fig. 4).

Dans le cas des complexes **3a-L** et **3d-L**, les distances entre l'atome de chrome et les carbones du cycle arénique présentent des valeurs normales. Comme dans le cas d'autres complexes *ortho*-disubstitués [1d,28], les distances entre l'atome de chrome et les carbones aréniques substitués sont les plus longues: par ex. 2.237 (Cr-C2) et 2.240 Å (Cr-C1) dans le cas du complexe **3a-L**, par ex. 2.249 (Cr-C2) et 2.239 Å (Cr-C1) dans le cas du complexe **3d-L**. La liaison Cr-C5 est de façon inattendue plus longue que la liaison Cr-C3 dans le cas du complexe **3c**.



Tableau 8

Coordonnées atomiques pour le composé **3c** (écarts standards entre parenthèses);  $U(\text{eq}) = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	0.9226(1)	0.4153	0.39136(5)	0.0466
C(11)	0.8125(9)	0.4824(8)	0.4549(5)	0.0690
O(11)	0.7407(9)	0.5224(7)	0.4951(4)	0.1018
C(12)	0.759(1)	0.3545(8)	0.3630(5)	0.0712
O(12)	0.6534(8)	0.3136(8)	0.3452(5)	0.1125
C(13)	0.953(1)	0.3086(7)	0.4504(4)	0.0632
O(13)	0.9770(9)	0.2389(5)	0.4858(3)	0.0916
C(1)	0.9371(8)	0.5082(5)	0.2960(3)	0.0369
C(2)	1.0113(6)	0.4131(7)	0.2869(3)	0.0414
C(3)	1.1196(8)	0.3813(6)	0.3322(4)	0.0448
C(4)	1.1621(7)	0.4452(6)	0.3869(4)	0.0483
C(5)	1.0919(8)	0.5408(6)	0.3951(4)	0.0460
C(6)	0.9797(8)	0.5711(6)	0.3506(4)	0.0461
C(20)	1.2841(8)	0.416(1)	0.4329(4)	0.0695
C(112)	0.8198(7)	0.5402(5)	0.2469(4)	0.0401
C(111)	0.8815(8)	0.5973(6)	0.1863(3)	0.0472
O(2)	0.9801(6)	0.5396(5)	0.1566(3)	0.0615
C(10)	1.046(1)	0.5789(8)	0.0961(4)	0.0688
O(1)	0.8449(6)	0.6816(5)	0.1664(3)	0.0677
N(1)	0.7135(6)	0.6055(5)	0.2823(3)	0.0454
C(113)	0.5787(8)	0.5947(6)	0.2711(4)	0.0440
C(114)	0.4784(9)	0.6616(6)	0.3137(4)	0.0462
C(115)	0.3398(9)	0.6861(6)	0.2907(5)	0.0566
C(116)	0.251(1)	0.7533(7)	0.3267(6)	0.0683
C(117)	0.300(1)	0.7959(8)	0.3870(7)	0.0844
C(118)	0.433(1)	0.7689(8)	0.4112(5)	0.0891
C(119)	0.525(1)	0.7027(8)	0.3744(5)	0.0699
C(14)	0.5113(7)	0.5232(6)	0.2192(3)	0.0395
C(15)	0.4341(8)	0.4364(6)	0.2395(3)	0.0494
C(16)	0.3669(9)	0.3727(6)	0.1927(4)	0.0591
C(17)	0.3783(8)	0.3919(7)	0.1262(4)	0.0629
C(18)	0.456(1)	0.4757(8)	0.1042(4)	0.0661
C(19)	0.5223(8)	0.5417(7)	0.1502(4)	0.0580

A l'état solide, les angles de torsion entre l'hydrogène benzylique et le cycle aromatique sont respectivement de 28 et de 33° dans le cas des complexes **3a-L** et **3c**. Ces valeurs sont en parfait accord avec des conformations qui minimisent les interactions atomiques. C'est la raison pour laquelle nous pensons qu'en solution il en est de même. Enfin, dans le cas du complexe **3d-L** qui porte un carbone benzylique tertiaire, l'angle de torsion C6-C1/C7-N1 est de 14°.

En conclusion, nous avons décrit la synthèse de complexes arénetricarbonylchrome d' $\alpha$  aryl-imino-ester ou nitrile obtenus selon des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques  $S_N\text{Ar}$  *ipso* de carbanions d' $\alpha$ -iminoesters ou nitriles sur des fluoro ou des chlorotoluénetricarbonylchrome. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus des complexes qui présentent des protons diastéréotopiques montrent des déplacements chimiques très différents, contrairement aux cas d'autres complexes disubstitués dont un carbone est chiral, et il nous semble difficile de les expliquer sans faire

Tableau 9

Coordonnées atomiques pour le composé **3d-L** (écarts standards entre parenthèses):  $U(\text{eq}) = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	0.18800(8)	0.02507(7)	0.0919(1)	0.0629
C(11)	0.1753(5)	-0.0232(5)	-0.091(1)	0.0725
O(11)	0.1678(4)	-0.0539(3)	-0.2088(7)	0.0993
C(12)	0.3019(5)	-0.0059(4)	0.133(1)	0.0796
O(12)	0.3748(4)	-0.0248(4)	0.153(1)	0.1132
C(13)	0.1531(5)	-0.0563(5)	0.184(1)	0.0822
O(13)	0.1299(5)	-0.1052(4)	0.2403(9)	0.1206
C(1)	0.2045(4)	0.1109(4)	0.2737(7)	0.0490
C(2)	0.1156(5)	0.0892(4)	0.2470(9)	0.0617
C(3)	0.0663(5)	0.0886(5)	0.0935(9)	0.0726
C(4)	0.1043(6)	0.1100(5)	-0.0325(9)	0.0728
C(5)	0.1911(6)	0.1340(4)	-0.0084(8)	0.0648
C(6)	0.2411(5)	0.1338(4)	0.1432(8)	0.0539
C(7)	0.2651(4)	0.1174(4)	0.4370(8)	0.0535
C(8)	0.2681(5)	0.0480(4)	0.5313(9)	0.0717
C(9)	0.2250(4)	0.1799(4)	0.5147(7)	0.0527
O(1)	0.1931(4)	0.1738(4)	0.6308(6)	0.0833
O(2)	0.2273(3)	0.2388(3)	0.4352(5)	0.0613
C(10)	0.1888(6)	0.3014(5)	0.492(1)	0.0936
N(1)	0.3560(3)	0.1290(3)	0.4130(6)	0.0544
C(14)	0.4187(4)	0.1522(4)	0.5162(8)	0.0483
C(15)	0.5100(4)	0.1511(4)	0.4803(7)	0.0474
C(16)	0.5259(5)	0.1065(4)	0.3562(9)	0.0655
C(17)	0.6099(5)	0.1022(5)	0.3214(9)	0.0765
C(18)	0.6775(5)	0.1390(4)	0.407(1)	0.0718
C(19)	0.6636(5)	0.1825(4)	0.525(1)	0.0720
C(20)	0.5798(5)	0.1888(4)	0.5615(9)	0.0691
C(21)	0.0657(5)	0.0671(5)	0.376(1)	0.0873
C(22)	0.4136(4)	0.1808(4)	0.6760(8)	0.0532
C(23)	0.4336(5)	0.1339(5)	0.8027(9)	0.0736
C(24)	0.4348(6)	0.1604(7)	0.954(1)	0.0911
C(25)	0.4010(5)	0.2766(5)	0.856(1)	0.0827
C(26)	0.3988(5)	0.2517(4)	0.7046(9)	0.0677
C(27)	0.4184(6)	0.2290(7)	0.981(1)	0.0908

l'hypothèse d'une stabilisation conformationnelle en solution qui placerait le groupe imino en position *cis* par rapport à l'entité tricarbonylchrome, conformation qui a été trouvée à l'état solide. Nous avons enfin constaté que dans certains cas une certaine induction asymétrique apparaît au cours du déroulement stéréochimique de la réaction: cet aspect de stéréochimie dynamique que nous venons par ailleurs de mettre en évidence de façon beaucoup plus précise dans le cas d'anions de sulfones sera développé dans un autre article [6g].

### Partie expérimentale

#### Données générales

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont effectués dans  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques sont donnés en partie par million par rapport au tétraméthylsilane. Les

Tableau 10

Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°) pour le composé **3a-L**

Cr(1)–C(11)	1.844(3)	Cr(11)–O(11)	1.146(4)
Cr(1)–C(12)	1.828(3)	C(12)–O(12)	1.154(4)
Cr(1)–C(13)	1.822(3)	C(13)–O(13)	1.159(4)
Cr(1)–C(1)	2.240(3)	Cr(1)–C(4)	2.217(3)
Cr(1)–C(2)	2.237(3)	Cr(1)–C(5)	2.218(3)
Cr(1)–C(3)	2.210(3)	Cr(1)–C(6)	2.214(3)
N(1)–C(7)	1.458(3)	N(1)–C(10)	1.276(3)
C(8)–O(1)	1.184(3)	C(8)–O(2)	1.319(3)
C(8)–C(7)	1.522(4)	O(2)–C(9)	1.443(4)
C(7)–C(1)	1.516(4)	C(1)–C(2)	1.407(4)
C(1)–C(6)	1.412(4)	C(2)–C(3)	1.425(4)
C(2)–C(26)	1.494(4)	C(3)–C(4)	1.384(5)
C(4)–C(5)	1.385(5)	C(5)–C(6)	1.402(4)
C(10)–C(20)	1.487(4)	C(10)–C(14)	1.495(4)
C(20)–C(21)	1.390(4)	C(14)–C(15)	1.375(5)
C(20)–C(25)	1.385(4)	C(14)–C(19)	1.366(5)
C(21)–C(22)	1.392(5)	C(15)–C(16)	1.418(7)
C(22)–C(23)	1.358(6)	C(16)–C(17)	1.32(1)
C(23)–C(24)	1.370(5)	C(17)–C(18)	1.34(1)
C(24)–C(25)	1.372(5)	C(18)–C(19)	1.365(5)
C(12)–Cr(1)–C(11)	88.1(1)	O(11)–C(11)–Cr(1)	177.8(3)
C(13)–Cr(1)–C(11)	87.4(1)	O(12)–C(12)–Cr(1)	177.9(3)
C(13)–Cr(1)–C(12)	89.3(2)	O(13)–C(13)–Cr(1)	179.1(3)
C(10)–N(1)–C(7)	119.3(2)	O(2)–C(8)–O(1)	123.8(3)
C(7)–C(8)–O(1)	124.6(3)	C(7)–C(8)–O(2)	111.4(2)
C(9)–O(2)–C(8)	117.2(3)	C(8)–C(7)–N(1)	108.2(2)
C(1)–C(7)–N(1)	110.9(2)	C(1)–C(7)–C(8)	112.7(2)
C(2)–C(1)–C(7)	121.5(2)	C(6)–C(1)–C(7)	118.8(2)
C(6)–C(1)–C(2)	119.6(3)	C(3)–C(2)–C(1)	118.4(3)
C(26)–C(2)–C(1)	123.3(3)	C(26)–C(2)–C(3)	118.2(3)
C(4)–C(3)–C(2)	121.1(3)	C(5)–C(4)–C(3)	120.4(3)
C(6)–C(5)–C(4)	119.9(3)	C(5)–C(6)–C(1)	120.5(3)
C(20)–C(10)–N(1)	117.6(3)	C(14)–C(10)–N(1)	123.9(3)
C(14)–C(10)–C(20)	118.5(2)	C(21)–C(20)–C(10)	121.4(3)
C(25)–C(20)–C(10)	120.1(3)	C(25)–C(20)–C(21)	118.5(3)
C(22)–C(21)–C(20)	119.9(3)	C(23)–C(22)–C(21)	120.4(3)
C(2')–C(23)–C(22)	120.0(3)	C(25)–C(24)–C(23)	120.4(4)
C(24)–C(25)–C(20)	120.6(3)	C(15)–C(14)–C(10)	120.6(3)
C(19)–C(14)–C(10)	119.6(3)	C(19)–C(14)–C(15)	119.8(3)
C(16)–C(15)–C(14)	116.5(5)	C(17)–C(16)–C(15)	122.6(6)
C(18)–C(17)–C(16)	119.9(4)	C(19)–C(18)–C(17)	120.4(6)
C(18)–C(19)–C(14)	120.8(5)		

constantes de couplages sont données en Hertz. Les spectres RMN ont été effectués sur des appareils JEOL 90, Bruker WP 200 et 500. Les spectres IR ont été réalisés sur un spectrophotomètre Beckman 420 et ont été calibrés avec un film de polystyrène. Les spectres de masse ont été déterminés sur un appareil Kratos MS 3P. Les points de fusion ont été pris sur un banc Reichert Köfler et n'ont pas été corrigés. Les produits instables ont été manipulés en boîte à gants sous atmosphère

Tableau 11

Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°) pour le composé **3c**

Cr(1)–C(11)	1.822(9)	C(11)–O(11)	1.15(1)
Cr(1)–C(12)	1.784(9)	C(12)–O(12)	1.16(1)
Cr(1)–C(13)	1.809(8)	C(13)–O(13)	1.149(9)
Cr(1)–C(1)	2.222(6)	Cr(1)–C(2)	2.212(6)
Cr(1)–C(3)	2.200(7)	Cr(1)–C(4)	2.243(7)
Cr(1)–C(5)	2.236(7)	Cr(1)–C(6)	2.205(7)
C(112)–N(1)	1.463(8)	N(1)–C(113)	1.270(9)
C(111)–O(1)	1.192(9)	C(111)–O(2)	1.308(8)
C(112)–C(111)	1.51(1)	O(2)–C(10)	1.428(9)
C(1)–C(112)	1.506(9)	C(1)–C(2)	1.40(1)
C(1)–C(6)	1.397(9)	C(2)–C(3)	1.398(9)
C(3)–C(4)	1.41(1)	C(4)–C(5)	1.388(9)
C(4)–C(20)	1.49(1)	C(5)–C(6)	1.41(1)
C(113)–C(114)	1.51(1)	C(113)–C(14)	1.50(1)
C(114)–C(115)	1.39(1)	C(14)–C(15)	1.374(9)
C(114)–C(119)	1.37(1)	C(14)–C(19)	1.38(1)
C(115)–C(116)	1.38(1)	C(15)–C(16)	1.37(1)
C(116)–C(117)	1.38(1)	C(16)–C(17)	1.34(1)
C(117)–C(118)	1.36(1)	C(17)–C(18)	1.36(1)
C(118)–C(119)	1.40(1)	C(18)–C(19)	1.38(1)
C(12)–Cr(1)–C(11)	87.0(5)	O(11)–C(11)–Cr(1)	178.2(10)
C(13)–Cr(1)–C(11)	90.0(4)	O(12)–C(12)–Cr(1)	178.9(9)
C(13)–Cr(1)–C(12)	90.4(4)	O(13)–C(13)–Cr(1)	176.9(8)
C(113)–N(1)–C(112)	120.7(6)	O(1)–C(111)–O(2)	123.8(7)
O(1)–C(111)–C(112)	126.0(7)	O(2)–C(111)–C(112)	110.1(7)
C(10)–O(2)–C(111)	118.2(7)	N(1)–C(112)–C(111)	110.8(6)
N(1)–C(112)–C(1)	109.3(6)	C(111)–C(112)–C(1)	111.5(6)
C(112)–C(1)–C(2)	120.2(6)	C(112)–C(1)–C(6)	122.7(6)
C(20)–C(4)–C(3)	122.1(7)	C(20)–C(4)–C(5)	120.0(8)
C(6)–C(1)–C(2)	117.2(6)	C(3)–C(2)–C(1)	121.2(7)
C(4)–C(3)–C(2)	121.3(7)	C(5)–C(4)–C(3)	117.8(7)
C(6)–C(5)–C(4)	120.8(7)	C(5)–C(6)–C(1)	121.8(7)
C(114)–C(113)–N(1)	116.1(7)	C(14)–C(113)–N(1)	126.1(7)
C(14)–C(113)–C(114)	117.8(6)	C(115)–C(114)–C(113)	120.5(7)
C(119)–C(114)–C(113)	120.4(7)	C(119)–C(114)–C(115)	119.0(8)
C(116)–C(115)–C(114)	121.0(9)	C(117)–C(116)–C(115)	119.6(10)
C(118)–C(117)–C(116)	119.8(10)	C(119)–C(118)–C(117)	121.2(11)
C(118)–C(119)–C(114)	119.4(9)	C(15)–C(14)–C(113)	120.4(6)
C(19)–C(14)–C(113)	122.3(7)	C(19)–C(14)–C(15)	117.3(7)
C(16)–C(15)–C(14)	121.0(7)	C(17)–C(16)–C(15)	120.8(8)
C(18)–C(17)–C(16)	119.8(8)	C(19)–C(18)–C(17)	120.4(7)
C(18)–C(19)–C(14)	120.6(8)		

d'azote. Le THF a été distillé sur LiAlH<sub>4</sub> puis conservé en présence de Na et de benzophénone sous azote. Les chromatographies sur colonne ont été faites avec de la silice 15μ Merck en utilisant comme éluant des mélanges d'éther de pétrole et d'éther ou d'acétate d'éthyle. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant une rampe à vide. Tous les solvants deutériés ont été préalable-

Tableau 12

Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°) pour le composé **3d-L**

Cr(1)–C(11)	1.811(8)	C(11)–O(11)	1.159(8)
Cr(1)–C(12)	1.818(8)	C(12)–O(12)	1.158(9)
Cr(1)–C(13)	1.849(9)	C(13)–O(13)	1.128(9)
Cr(1)–C(1)	2.239(7)	Cr(1)–C(2)	2.249(7)
Cr(1)–C(3)	2.221(8)	Cr(1)–C(4)	2.203(8)
Cr(1)–C(5)	2.225(7)	Cr(1)–C(6)	2.211(7)
C(1)–C(7)	1.553(9)	C(7)–C(8)	1.534(9)
C(7)–C(9)	1.538(9)	C(7)–N(1)	1.468(8)
C(9)–O(1)	1.207(7)	C(9)–O(2)	1.308(8)
O(2)–C(10)	1.442(9)	N(1)–C(14)	1.268(8)
C(14)–C(15)	1.494(9)	C(14)–C(22)	1.505(9)
C(12)–Cr(1)–C(11)	87.6(4)	C(13)–Cr(1)–C(11)	88.7(4)
C(13)–Cr(1)–C(12)	89.8(4)	C(1)–Cr(1)–C(11)	163.9(3)
C(1)–Cr(1)–C(12)	96.3(3)	C(1)–Cr(1)–C(13)	106.9(3)
C(2)–Cr(1)–C(11)	144.0(3)	C(2)–Cr(1)–C(12)	128.2(3)
C(2)–Cr(1)–C(13)	88.0(3)	C(3)–Cr(1)–C(11)	108.6(3)
C(3)–Cr(1)–C(12)	162.3(3)	C(3)–Cr(1)–C(13)	97.3(4)
C(4)–Cr(1)–C(11)	88.3(3)	C(4)–Cr(1)–C(12)	141.6(4)
C(4)–Cr(1)–C(13)	128.3(4)	C(5)–Cr(1)–C(11)	96.9(3)
C(5)–Cr(1)–C(12)	106.4(4)	C(5)–Cr(1)–C(13)	163.0(3)
C(6)–Cr(1)–C(11)	127.9(3)	C(6)–Cr(1)–C(12)	87.0(3)
C(6)–Cr(1)–C(13)	143.0(3)	C(8)–C(7)–C(1)	112.2(6)
C(9)–C(7)–C(1)	103.8(5)	C(9)–C(7)–C(8)	112.8(6)
N(1)–C(7)–C(1)	108.0(5)	N(1)–C(7)–C(8)	105.4(6)
N(1)–C(7)–C(9)	114.8(6)	O(1)–C(9)–C(7)	123.6(7)
O(2)–C(9)–C(7)	111.2(5)	O(2)–C(9)–O(1)	125.2(7)
C(10)–O(2)–C(9)	117.0(6)	C(14)–N(1)–C(7)	124.8(6)
C(15)–C(14)–N(1)	118.0(6)	C(22)–C(14)–N(1)	127.9(6)
C(22)–C(14)–C(15)	114.1(6)		

ment filtrés sur de l'alumine activée. Les microanalyses ont été réalisées aux centres de microanalyses de l'Université P. et M. Curie ou de Villeurbanne (Centre CNRS).

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-CH(CO<sub>2</sub>Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (3a-L,U)*

A une solution de diisopropylamine (0.46 ml, 3.25 mmol) dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$  on ajoute sous atmosphère d'azote du <sup>n</sup>BuLi (2.2 ml d'une solution 1.5 M dans l'hexane: 3.25 mmol). Après 35 min, l'iminoester **1a** en solution dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère d'azote est introduit dans le ballon contenant le diisopropylamide de lithium à l'aide d'une canule. De l'HMPT (2.8 ml, 16.26 mmol, 5 éq.) est ensuite ajouté à la solution qui est agitée à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min. Le complexe **2a** [7b] (400 mg, 1.62 mmol) en solution dans le THF (10 ml) à  $-78^{\circ}\text{C}$  sous azote est introduit à l'aide d'une canule dans la solution contenant le carbanion de l'iminoester. Après 1 h à  $-78^{\circ}\text{C}$ , on laisse la température de la réaction remonter à température ordinaire. L'évaporation des solvants sous pression réduite et l'extraction de la réaction avec de l'éther donne une solution jaune qui est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation des solvants sous pression réduite, l'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice. L'élution avec un mélange éther de

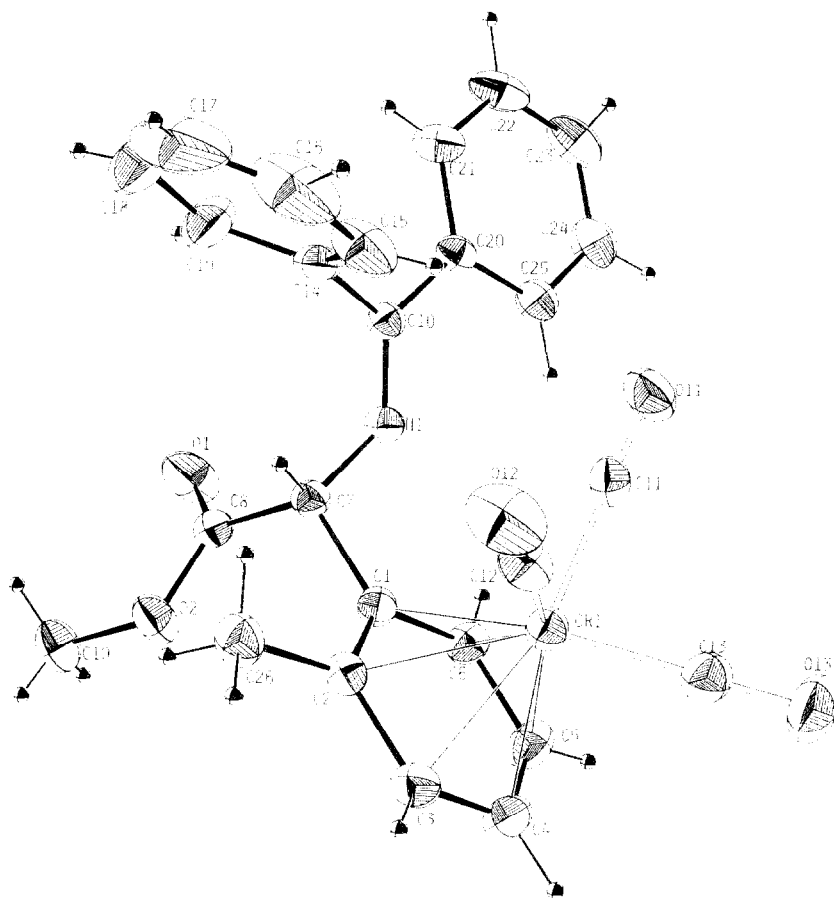


Fig. 5. Vue ORTEP du complexe **3a-L** montrant la position de l'imine par rapport au trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Ellipsoïdes à 30% de probabilité de présence. Atomes d'hydrogènes représentés avec un rayon arbitraire. La numérotation correspond à celle des Tableaux 6, 7 et 10.

pétrole/acétate d'éthyle (90/10) donne 180 mg de base de Schiff **1a**. Avec un mélange 80/20, on récupère 413 mg (53% de rendement) du complexe **3a** qui consiste en un mélange des deux couples de diastéréoisomères *L* et *U*. Après deux recristallisations dans un mélange éther/éther de pétrole, le couple **3a-(1S)-(7S)** **3a-(1R)-(7R)** est obtenu pur.

Complexe **3a** mélange des diastéréoisomères: cristaux jaunes, SM ( $\text{NH}_3$ ): *m/e* 480 (*M* + 1), 344 (*M* + 1 -  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Anal. Elém.: Trouvé: C, 65.03; H, 4.37; N, 2.97; Cr, 10.79.  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Cr}$ (479) calc.: C, 65.13; H, 4.41; N, 2.92; Cr, 10.85%.

Complexe **3a-L**.  $F = 175^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.93 (3H, s, ArMe); 3.67 (3H, s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.96 (1H, H-3, d,  $J = 6$ ); 5.03 (1H, ArCH, s); 5.19 (1H, H-5, t,  $J = 6$ ); 5.47 (1H, H-4, t,  $J = 6$ ); 6.40 (1H, H-6, d,  $J = 6$ ); 7.25–7.76 (m, 10H,  $\text{N}=\text{CPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ : 18.81 (ArMe); 52.76 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 63.87 (ArCH); 88.47; 91.66; 95.30; 95.40 (C3, C4, C5, C6); 107.46 et 109.69 (C1, C2); 127.88; 128.07; 128.72; 129.08; 129.32; 130.06; 130.83; 135.75; 137.75 ( $\text{CPh}_2$ ); 170.30 et 172.00 ( $\text{CO}_2\text{Me}$  et  $\text{N}=\text{C}$ ); 232.94 ( $\text{CrCO}$ ). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1968, 1897 ( $\text{CrCO}$ ) 1740 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1620 ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

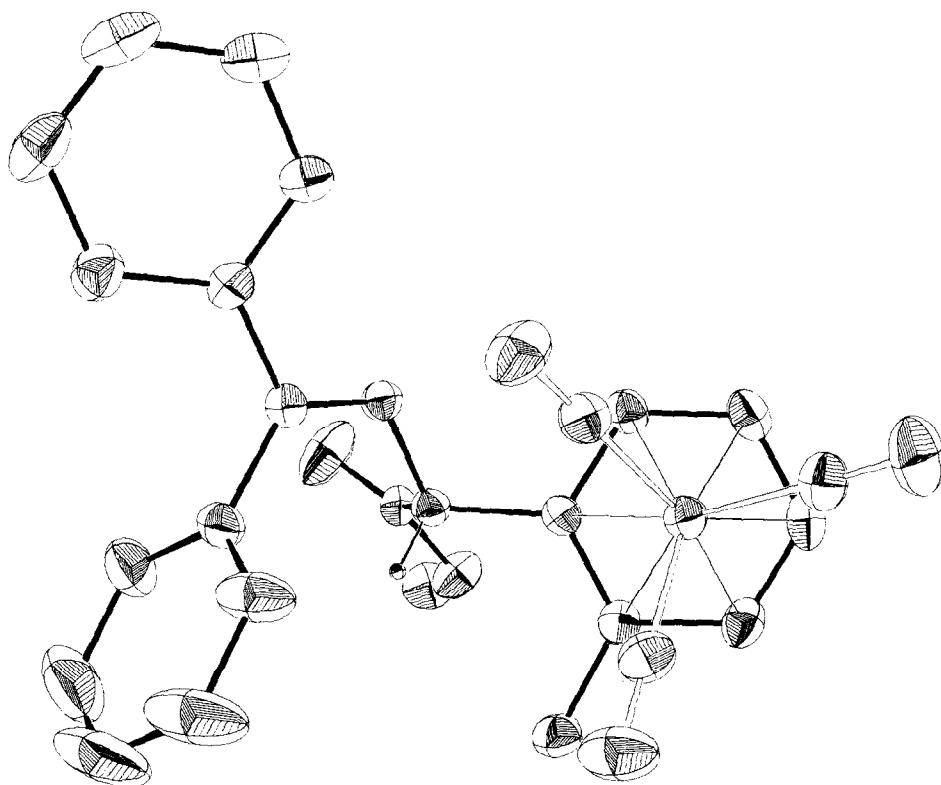


Fig. 6. Vue ORTEP du complexe 3a-L montrant la projection de l'entité tricarbonylchrome sur le cycle arénique.

**Complexe 3a-U.** Ce complexe ne peut pas être obtenu pur mais est toujours un peu contaminé par 3a-L. RMN  $^1\text{H}$ : 2.08 (3H, s, ArMe); 3.76 (3H, s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.89 (1H, s, ArCH); 4.93 (1H, H-3d,  $J = 6$ ); 5.04 (1H, H-5, ddd,  $J = 6$ ; 6 et 2); 5.47 (1H, H-4, ddd,  $J = 6$ ; 6); 5.93 (1H, H-6, dd,  $J = 6$  et 3); 7.11–7.76 (m, 10H,  $\text{CPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ : 19.27 (ArMe); 52.49 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 65.62 (ArCH); 87.14; 90.67; 95.79; 98.05 (C-3, C-4, C-5, C-6); 107.28 et 110.69 (C-1 et C-2); 170.38 et 170.97 ( $\text{CO}_2\text{Me}$  et  $\text{C}=\text{N}$ ); 232.59 (CrCO).

**$\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me-CH}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{N}=\text{CPh}_2)$  (6a)**

Le complexe 3a (1 mmol), en solution dans le THF est agité pendant 7 jours à température ambiante. Après évaporation sous pression réduite et extraction avec de l'eau et de l'éther, le composé 6a est obtenu avec un rendement de 75%. SM ( $\text{NH}_3$ ):  $m/e$  344 ( $M + 1$ ). Anal. Élém. Trouvé: C, 80.061; H, 6.74; N, 4.12.  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (343) calc.: C, 79.97; H, 6.71; N, 4.06%. RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) à 20 °C: (cf. Tableau 2c).

**meta Fluorotoluènetricarbonylchrome (2b)**

Le 3-fluoro-toluène (28 ml) en solution dans du di-n-butyléther (50 ml) et du THF (10 ml) est chauffé en présence de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (5 g, 22.7 mmol) pendant 8 jours. Après filtration sur Célite et évaporation des solvants sous pression réduite, le

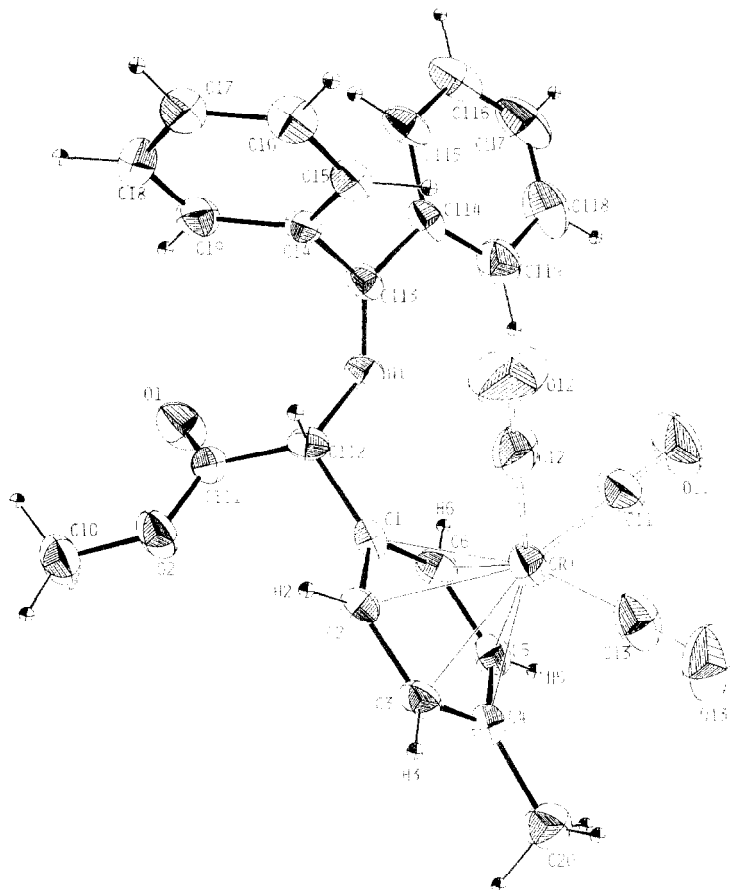


Fig. 7. Vue ORTEP du complexe **3c** montrant la position de l'imine par rapport au trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Ellipsoïdes à 30% de probabilité de présence. Atomes d'hydrogènes représentés avec un rayon arbitraire. La numérotation correspond à celle des Tableaux 6, 8 et 11.

produit est chromatographié sur colonne de silice avec un mélange 5% d'éther dans l'éther de pétrole. Après recristallisation dans l'éther de pétrole et l'éther, 5.29 g du complexe **2b** (95% de rendement) est obtenu.

Cristaux jaunes,  $F = 61^\circ\text{C}$ . SM ( $\text{NH}_3$ ):  $m/e = 247 (M + 1)$ . Anal. Elém. Trouvé: C, 48.68; H, 2.79; Cr, 21.09.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrFO}_3$  calc.: C, 48.79; H, 2.87; Cr, 21.13%. RMN  $^1\text{H}$ : 2.27 (3H, s, ArMe); 4.73 (1H, d,  $J = 6$ , ArH); 5.24 (2H, H-4.6, m, ArH); 5.50 (1H, H-5, m, ArH).  $^{13}\text{C}$ : 20.48 (Ar-Me); 80.85 (d,  $J = 19$ ) et 77.17 (d,  $J = 15$ ) AR-C-2.4; 93.18 (Ar, C-5, d,  $J = 8$ ); 109.24 (Ar, C-1); 147.18 (Ar, C-3, d,  $J = 271$ ); 232.04 (CrCO). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1981, 1913  $\text{cm}^{-1}$ .

#### $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-m-Me-CH}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{N}=\text{CPh}_2)$ (**3b-L,U**)

En utilisant la même méthode expérimentale que celle décrite pour **3a**, *vide supra*, on récupère 325 mg de base de Schiff et 456 mg de complexe **3b** (rendement 59%). Les deux diastéréoisomères sont obtenus dans le rapport 50/50. Ce rapport ne change pas à 5% près si la réaction est effectuée dans le THF ou dans un mélange THF/HMPT.



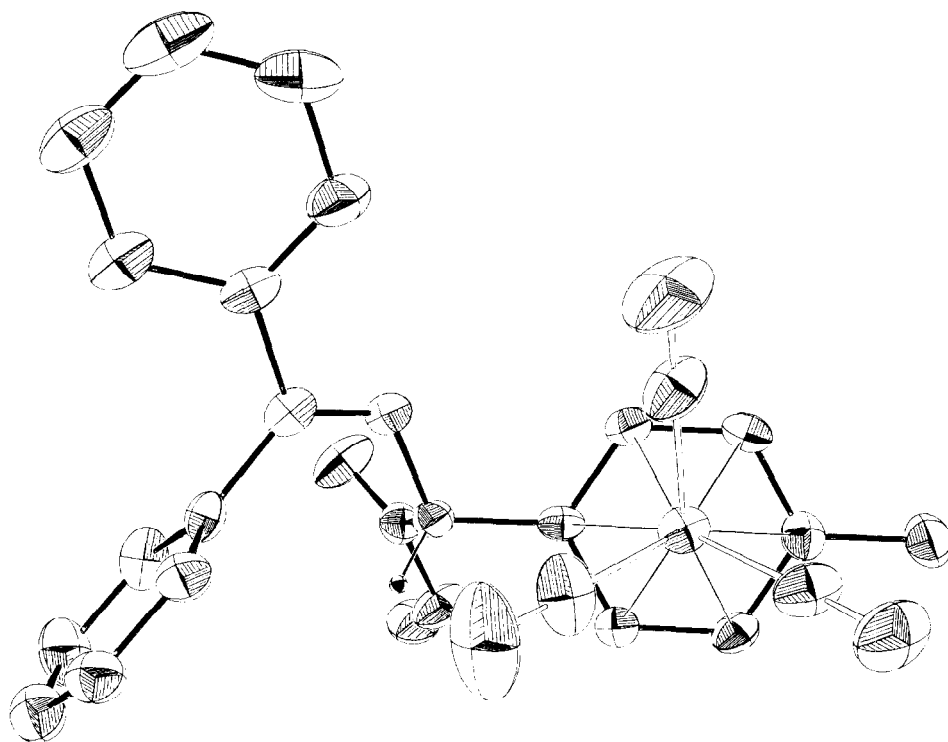


Fig. 8. Vue ORTEP du composé **3c** montrant la projection de l'entité tricarbonylchrome sur le cycle arénique.

Complexe **3b**: cristaux jaunes,  $F(\text{déc}) = 122^\circ \text{C}$ . SM ( $\text{NH}_3$ ):  $m/e = 480 (M + 1)$ .  
 Anal. Élém. Trouvé: C, 65,03; H, 4,37; N, 2,97.  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Cr}(479)$  calc.: C, 65,13;  
 H, 4,38; N, 2,92%. RMN  $^1\text{H}$  du mélange des diastéréoisomères: 2.13 (3H, s, ArMe);

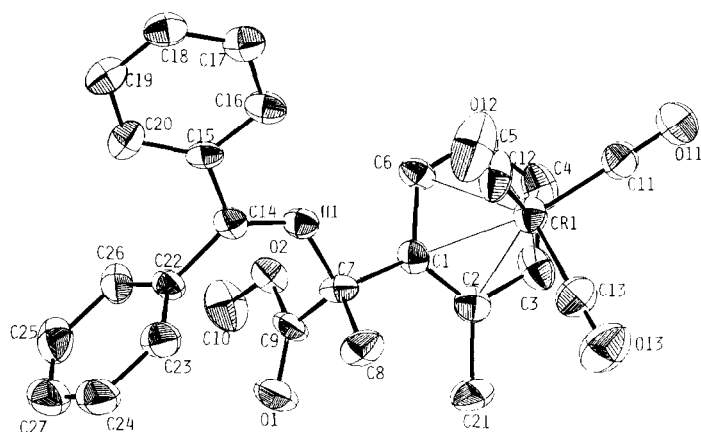


Fig. 9. Vue ORTEP du complexe **3d-L** montrant la position de l'imine par rapport au trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Ellipsoïdes à 30% de probabilité de présence. Atomes d'hydrogènes représentés avec un rayon arbitraire. La numérotation correspond à celle des tableaux 6, 9 et 12 et de la Fig. 2.

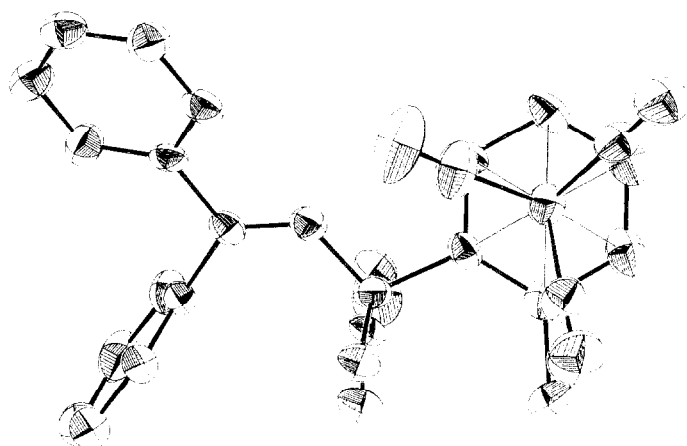


Fig. 10. Vue ORTEP du complexe **3d-L** montrant la projection de l'entité tricarbonylchrome sur le cycle arénique.

2.25 (3H, s, Ar-Me); 3.67 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 3.68 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 4.72 (1H, s, ArCH); 5.18 (1H, H-4, d,  $J = 5$ ); 5.21 (1H, H-4', d,  $J = 5$ ); 5.24 (1H, H-6', d,  $J = 6$ ); 5.25 (1H, s, H-2); 5.30 (1H, H-5', t,  $J = 6$ ); 5.44 (1H, H-5, t,  $J = 6$ ); 5.99 (1H, H-6, d,  $J = 7$ ); 6.02 (1H, H-2', s). <sup>13</sup>C: 21.03 et 28.84 (ArMe); 52.14 (OMe); 90.42; 91.33; 91.69; 93.42; 93.66; 93.91; 94.45 (C-2, C-4, C-5, C-6); 106.50 et 118.60 (C-1 et C-3); 128.00; 128.18; 128.58; 128.88; 130.59 (Ph); 136.82 et 140.83 (C-1', C-1'' Ph); 168.09 et 172.81 (C=N et CO<sub>2</sub>Me); 233.45 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1966, 1905 (CrCO), 1740 (CO<sub>2</sub>Me), 1623 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

#### para-fluoro-toluénetricarbonylchrome (**2c**)

En utilisant la même partie expérimentale que celle décrite pour le complexe **2b**, le complexe **2c** est obtenu avec un rendement de 98% après 10 jours de reflux. Cristaux jaunes,  $F = 51^\circ\text{C}$ . SM (NH<sub>3</sub>):  $m/e$  247 ( $M + 1$ ). Anal. Elém. Trouvé: C, 4.83; H, 2.85; Cr, 21.19. C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>F<sub>03</sub>Cr(246) calc.: C, 48.79; H, 2.87; Cr, 21.13%. RMN <sup>1</sup>H: 2.06 (3H, s, ArMe); 5.37 (4H, d,  $J = 4$ , ArH). <sup>13</sup>C: 19.78 (ArMe); 80.23 (C-3, C-5, d,  $J = 20$ ); 93.65 (C-2, C-6, d,  $J = 6$ ); 103.53 (C-1); 144.64 (C-4, d,  $J = 262$ ); 232.19 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1981, 1910 cm<sup>-1</sup>.

#### Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me-CH(CO<sub>2</sub>Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (**3c**)

En utilisant la même partie expérimentale que celle décrite dans le cas de la préparation du complexe **3a**, 300 mg d'iminoester **1a** et le complexe **3c** sont récupérés après chromatographie sur colonne de silicc. Complexe **3c**, 460 mg après recrystallisation, cristaux jaunes,  $F = 182^\circ\text{C}$ . SM (NH<sub>3</sub>):  $m/e$  480 ( $M + 1$ ). Anal. Elém. Trouvé: C, 64.98; H, 4.35; N, 2.88. C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>Cr(479) calc.: C, 65.13; H, 4.41; N, 2.92%. RMN <sup>1</sup>H: 2.18 (3H, s, ArMe); 3.69 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 4.67 (1H, s, ARCH); 5.01 (1H, H-3, d,  $J = 6$ ); 5.14 (1H, H-5, d,  $J = 6$ ); 5.49 (1H, H-2, d,  $J = 6$ ); 6.18 (1H, H-6, d,  $J = 6$ ); 7.21–7.72 (10H, m, N=CPh<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H (500 MHz): 7.72 (2H, d,  $J = 7$ , Ar); 7.36 (2H, t,  $J = 7$ , Ar); 7.42 (1H, t,  $J = 7$ , Ar); 7.48 (3H, m, Ar'); 7.26 (2H, m, Ar'). <sup>13</sup>C: 20.59 (ArMe); 52.78 (OMe); 66.94 (ArCH); 90.82 et 91.18, 94.95 et 95.73 (C-2, C-3, C-5, C-6); 105.89 et 110.45 (C-1, C-4); 127.86; 128.14; 128.78; 129.13; 129.31; 130.89; 135.70; 139.12 (CPh<sub>2</sub>); 170.40 et 172.14

(CO<sub>2</sub>Me et C=N); 232.88 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1968, 1898 (CO), 1740 (CO<sub>2</sub>Me), 1620 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me-CH(CO<sub>2</sub>Me)NH<sub>2</sub> (4c)*

Le complexe **3c** en solution dans le THF (25 ml) (480 mg, 1 mmol) est traité avec 13 ml d'une solution d'acide citrique 15% sous azote. Après 48 h d'agitation à t. ambiante, la solution est évaporée sous pression réduite. Après extraction à l'éther et à l'eau, la phase aqueuse est neutralisée avec une solution saturée de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. On ajoute de l'éther et on laisse agiter 30 min, la phase organique est ensuite extraite avec une solution saturée de NaCl, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, et évaporée sous pression réduite. Une huile orange rouge est obtenue qui donne après recristallisation dans une solution d'éther et d'éther de pétrole 230 mg de cristaux jaunes (73%), *F* = 62 °C. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 316 (*M* + 1); 300 (*M* + 1 - NH<sub>2</sub>); 299 (*M* - NH<sub>2</sub>); 180 (*M* + 1 - Cr(CO)<sub>3</sub>). Anal. Elém. Trouvé: C, 49.63; H, 4.16; N, 4.25. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>Cr(315) calc.: C, 49.52; H, 4.12; N, 4.44%. RMN <sup>1</sup>H: 1.80 (s large, 2H, NH<sub>2</sub>); 2.17 (s, 3H, ArMe); 3.76 (s, 3H, OMe); 4.30 (s, 1H, CHAr); 5.11 (1H, H-3, d, *J* = 5); 5.13 (1H, H-5, d, *J* = 5); 5.65 (1H, H-2; d, *J* = 6); 5.73 (1H, H-6, d, *J* = 6). <sup>13</sup>C: 20.47 (ArMe); 53.01 (OMe); 57.11 (ArCH); 91.61; 93.22; 94.89 (C-2, C-3, C-5, C-6); 107.85 et 110.22 (C-1 et C-4); 172.12 (CO<sub>2</sub>Me); 232.82 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1973, 1904 (CO); 1744 (CO<sub>2</sub>Me) cm<sup>-1</sup>.

*C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me-CH(CO<sub>2</sub>Me)(NH<sub>2</sub>) (5c)*

Au complexe **3c**, 100 mg, en solution dans le THF (1 mmol) on ajoute 0.5 ml d'HCl 1 *N*. Le mélange est agité pendant 48 h à température ambiante, puis évaporé sous pression réduite et extrait par une solution aqueuse 5% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de l'éther. On laisse agiter 30 min. Après un traitement habituel, le composé **5c** est obtenu avec un rendement de 64%. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 180 (*M* + 1); Anal. Elém. Trouvé: C, 66.95; H, 7.29; N, 7.81. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>(179) calc.: C, 67.02; H, 7.31; N, 7.82%. RMN <sup>1</sup>H: 2.02 (s large, 2H, NH<sub>2</sub>, protons échangés avec D<sub>2</sub>O); 2.33 (3H, s, ArMe); 3.66 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 4.58 (1H, s, ArCH); 7.15 (2H, ArH, d, *J* = 8); 7.26 (2H, ArH, d, *J* = 8). <sup>13</sup>C: 21.12 (ArMe); 52.35 (OMe); 58.64 (ArCH); 126.79 et 129.53 (C-2, C-3, C-5, C-6); 137.44 et 137.86 (C-1 et C-4); 174.63 (CO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1740 (CO<sub>2</sub>Me) cm<sup>-1</sup>.

*C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me-CH(CO<sub>2</sub>Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (6c)*

Le complexe **3c** (1 mmol), en solution dans le THF est agité pendant 7 jours à température ambiante. Après évaporation sous pression réduite et extraction avec de l'eau et de l'éther, le composé **6c** est obtenu avec un rendement de 75%. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 344 (*M* + 1). Anal. Elém. Trouvé: C, 79.91; H, 6.64; N, 4.02. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>(343) calc.: C, 79.97; H, 6.71; N, 4.06%. RMN <sup>1</sup>H: 2.32 (3H, s, ArMe); 3.67 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 5.12 (1H, s, ArCH); 7.13 (2H, d, ArH); 7.31 (2H, d, ArH); 7.07-7.82 (10H, m, N=CPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C: 21.25 (ArMe); 52.35 (OMe); 69.51 (ArCH); 127.85; 128.09; 128.36; 128.85; 129.08; 129.27; 130.13; 130.48; 132.45; 136.35; 137.55 (CPh<sub>2</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 170.14 et 172.20 (CO<sub>2</sub>Me et C=N). IR (CCl<sub>4</sub>): 1742 (CO<sub>2</sub>Me), 1621 (N=C) cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-C(CO<sub>2</sub>Me)(Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (3d-L,U)*

En utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment, mais en utilisant le carbanion **1b**, le produit **3d-L,U** est obtenu avec un

rendement de 4% après chromatographie sur colonne de silice. Vu le rendement obtenu, la proportion des diastéréoisomères n'a pas été déterminée.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-C(CO<sub>2</sub>Me)(Me)(N=CP<sub>2</sub>) (3d-L)*

Ce complexe a aussi été obtenu en traitant le complexe **3a-L** (1 équiv.) dans le THF avec NaH (10 équiv.) à température ambiante. Après adjonction de 10 équiv. de MeI, le milieu réactionnel est agité pendant 1 h et évaporé sous pression réduite et le produit est séché sous pression réduite. Un spectre RMN <sup>1</sup>H de ce brut réactionnel indique la formation presque exclusive du couple **3d-L** avec un rendement de 94%. A la précision de la RMN près, le rapport des couples *L/U* est de 80/20. Après recristallisation, il est possible d'obtenir pur le couple *L* et d'en réaliser le spectre de RMN et la structure à l'état solide.

Cristaux jaunes, *F*(déc) = 143° C. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 494 (*M* + 1). Anal. Elém. Trouvé: C, 65.89; H, 4.65; N, 2.79; Cr, 10.41. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>05</sub>Cr calc.: C, 65.92; H, 4.67; N, 2.82; Cr, 10.48%. RMN <sup>1</sup>H: 1.86 (3H, s, ArCMe); 2.11 (3H, s, ArMe); 3.21 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 4.89 (1H, H-3, dd, *J* = 6 et 1); 5.06 (1H, H-5, td, *J* = 6 et 1); 5.53 (1H, H-4, td, *J* = 6 et 1); 6.58 (1H, H-6, dd, *J* = 6 et 1); 7.07-7.66 (10H, m, CPh<sub>2</sub>) <sup>13</sup>C: 19.60 (ArMe); 29.03 (ArCMe); 52.22 (CO<sub>2</sub>Me); 67.75 (ArC); 86.48; 92.12; 96.10; 98.10 (C-3, C-4, C-5, C-6); 110.34, 116.23 (C-1 et C-2); 128.00; 128.30; 128.49; 130.12; 130.65; 136.24; 140.78 (CPh<sub>2</sub>); 166.20 et 172.62 (CO<sub>2</sub>Me et C=N); 233.50 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1970, 1897 (CO); 1735 (CO<sub>2</sub>Me); 1635 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-Me-C(CO<sub>2</sub>Me)(Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (3e)*

De la même manière, en partant du complexe **2b** et du carbanion tertiaire **1b**, le complexe **3e** est obtenu avec un rendement de 55%. Les couples de diastéréoisomères sont obtenus dans le rapport 65/35. Cristaux jaunes, *F*(mélange) = 144° C. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 494 (*M* + 1), 358 (*M* + 1 - Cr(CO)<sub>3</sub>), 313 (*M* - N=CPh<sub>2</sub>). Anal. Elém. Trouvé: C, 64.77; H, 4.61; N, 3.00. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>05</sub>Cr calc.: C, 65.72; H, 4.66; N, 2.83%. RMN <sup>1</sup>H: 1.68 (3H, s, Me); 1.69 (3H, s, Me); 2.20 (s, ArMe); 2.21 (3H, s, ArMe); 3.32 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 3.33 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 5.29-5.34 (4H, m); les valeurs suivantes sont données sous toute réserve vu la difficulté d'interpréter ce spectre compliqué: 5.61 (1H, s, H-2'); 5.68 (1H, d, H-6'); 5.78 (1H, s, H-2); 5.82 (1H, d, H-6); 7.13-7.69 (20H, m, CPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C: 21.01 (ArMe); 27.14 (Me); 52.14 (OMe); 67.16 (C benz.); 90.42; 91.34; 91.69; 93.42; 93.66; 93.91; 94.45 (C-2, C-4, C-5, C-6); 106.2 et 118.60 (C-1 et C-3); 128.18; 128.58; 128.88; 130.59; 136.60; 140.82 (CPh<sub>2</sub>); 168.09 (N=C); 172.81 (CO); 233.44 (CO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1968, 1897 (CO); 1732 (CO<sub>2</sub>Me); 1630 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me-C-(Me)(CO<sub>2</sub>Me)(N=CPh<sub>2</sub>) (3f)*

En utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment décrites mais en utilisant le complexe **2c** et le carbanion tertiaire **1b**, le complexe **3f** est obtenu avec un rendement de 60%.

Cristaux jaunes, *F* = 157° C. SM (NH<sub>3</sub>): *m/e* 494 (*M* + 1); 358 (*M* + 1 - Cr(CO)<sub>3</sub>); 313 (*M* - N=CPh<sub>2</sub>). Anal. Elém. Trouvé: C, 65.62; H, 4.56; N, 2.83. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>05</sub>Cr calc.: C, 65.72; H, 4.66; N, 2.83%. RMN <sup>1</sup>H: 1.66 (3H, s, ArCMe); 2.21 (3H, s, ArMe); 3.34 (3H, s, CO<sub>2</sub>Me); 5.05 (1H, d, *J* = 6, H-5); 5.07 (1H, d, *J* = 6, H-3); 5.86 (1H, d, *J* = 6, H-2); 6.09 (1H, d, *J* = 6, H-6); 7.15-7.70 (10H, m, CPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C: 20.45 (ArMe); 27.50 (ArCMe); 52.19 (OMe); 66.83 (ArC); 90.42; 90.53;

93.94; 95.10 (C-5; C-6; C-2; C-3); 109.92 et 114.91 (C-1 et C-4); 128.00; 128.17; 128.58; 128.88; 130.62; 136.78; 140.78 (CPh<sub>2</sub>); 168.18 (C=N); 172.91 (CO<sub>2</sub>Me); 233.40 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1969, 1898 (CO); 1736 (CO<sub>2</sub>Me); 1630 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

*para*-fluoro-anisoletricarboxylchrome (**2d**)

En utilisant les conditions expérimentales précédemment décrites nous avons obtenu le complexe **2d** avec un rendement non optimisé de 23% après 84 h de reflux.

Cristaux jaunes,  $F = 53^\circ\text{C}$ . SM (NH<sub>3</sub>):  $m/e$  263 ( $M + 1$ ). Anal. Elém. Trouvé: C, 45.73; H, 2.61; Cr, 19,61. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>FO<sub>4</sub>Cr(262) calc.: C, 45.81; H, 2.69; Cr, 19.84%. RMN <sup>1</sup>H: 3.62 (3H, s, OMe); 5.19 (2H, dd,  $J = 7$  et 2, ArH); 5.54 (2H, dd,  $J = 7$  et 4, ArH). <sup>13</sup>C: 56.49 (C-1); 77.67 (d,  $J = 8$ , C-2); 81.22 (d,  $J = 22$ , C-3); 137.28 (C-1); 139.71 (d,  $J = 228$ , C-4); 232.20 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1980 et 1907 cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-OMe-CH(CO<sub>2</sub>Me)(N=CPh<sub>2</sub>)* (**3g**)

En utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment décrites mais en utilisant le *para*-fluoroanisoletricarboxylchrome (**2d**) et le carbanion secondaire **1a**, le complexe **3g** est obtenu avec un rendement de 61% après recristallisation.

Cristaux jaunes,  $F = 153^\circ\text{C}$ . SM (NH<sub>3</sub>):  $m/e$  496 ( $M + 1$ ); 360 ( $M + 1 - \text{Cr(CO)}_3$ ). Anal. Elém. Trouvé: C, 62.39; H, 4.28; N, 2.77. C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>Cr calc.: C, 63.03; H, 4.24; N, 2.83%. RMN <sup>1</sup>H: 3.70 (6H, s, OMe, CO<sub>2</sub>Me); 4.61 (1H, s, ArCH); 4.99 (1H, H-3, dd,  $J = 7$  et 2); 5.12 (1H, H-5, dd,  $J = 7$  et 2); 5.60 (1H, H-2, dd,  $J = 7$  et 2); 6.27 (1H, H-6, dd,  $J = 7$  et 2); 7.20–7.73 (20H, m, CPh<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C: 52.79 (CO<sub>2</sub>Me); 55.70 (ArOMe); 66.53 (ArCH); 76.36 et 76.88 (C-3, C-5); 94.93 et 95.66 (C-2, C-6); 101.94 (C-1); 127.81; 128.13; 128.80; 129.10; 129.20; 130.90 (CPh<sub>2</sub>); 135.57 et 139.01 (C-1' et C-1'' de CPh<sub>2</sub>); 143.31 (C-4); 170.34 (C=N); 172.07 (CO<sub>2</sub>Me); 232.72 (CrCO). IR (CCl<sub>4</sub>): 1968, 1890 (CO); 1740 (CO<sub>2</sub>Me); 1620 (C=N) cm<sup>-1</sup>.

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-CH(N=CPh<sub>2</sub>)(CN)* (**3h-L,U**)

De la même manière, ce complexe a été obtenu et purifié par élution sur colonne de silice avec l'éluant AcOEt/éther de pétrole: 20/80 (397 mg; rendement 55%, rapport  $L/U$  61 : 39). Par recristallisation dans un mélange éther de pétrole/éther, le diastéréoisomère pur  $L$  a été obtenu.

Cristaux jaunes,  $F(L) = 167^\circ\text{C}$ . Anal. Elém. Trouvé: C, 66.91; H, 4.06; N, 6.08; Cr, 11.42. C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cr calc.: C, 67.26; H, 4.03; N, 6.27; Cr, 11.65%. SM (NH<sub>3</sub>):  $m/e$  447 ( $M + 1$ ); 422 ( $M + 1 - \text{CO}_2$ ); 311 ( $M + 1 - \text{Cr(CO)}_3$ ).

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-CH(N=CPh<sub>2</sub>)(CN)* (**3h-L**). RMN <sup>1</sup>H: 2.06 (3H, s, ArMe); 5.05 (1H, H-3, d,  $J = 6$ ); 5.13 (1H, s, ArCH); 5.24 (1H, H-5, t,  $J = 6$ ); 5.47 (1H, H-4, t,  $J = 6$ ); 6.30 (1H, H-6, d,  $J = 6$ ); 7.32–7.76 (10H, m, CPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C: 18.37 (ArMe); 51.55 (ArCH); 88.64; 92.06; 94.12; 94.80 (C-3, C-4, C-5, C-6); 103.61 et 108.21 (C-1 et C-2); 117.24 (C=N); 127.44; 128.36; 129.32; 129.52; 129.90; 131.78 (CPh<sub>2</sub>); 134.84 et 138.10 (C-1' et C-1'' de N=CPh<sub>2</sub>); 177 (C=N); 232.11 (CrCO).

*Cr(CO)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-Me-CH(N=CPh<sub>2</sub>)(CN)* (**3h-U**). Ce diastéréoisomère ne peut être obtenu pur. Nous proposons les données suivantes à partir d'un spectre RMN d'un mélange des deux diastéréoisomères. RMN <sup>1</sup>H: 2.15 (3H, s, ArMe); 5.07 (1H, s, ArCH); 5.27 (1H, H-3, t,  $J = 6$ ); 5.47 (2H, H-4 et H-5, t,  $J = 6$ ); 5.75 (1H, H-6, d,  $J = 6$ ).

$Cr(CO)_3-C_6H_4-m-Me-CH(N=CPh_2)(CN)$  (**3i**-L,U)

En opérant comme précédemment, on obtient 396 mg d'une huile orange avec un rendement de 55%. Anal. Elém. Trouvé: C, 66.92; H, 4.02; N, 6.03; Cr, 11.59.  $C_{25}H_{18}N_2O_3Cr$  calc.: C, 67.26; H, 4.03; N, 6.27; Cr, 11.65%. SM ( $NH_3$ )  $m/e = 448$  ( $M + 2$ ), 447 ( $M + 1$ ); 311 ( $M + 1 - Cr(CO)_3$ ); RMN  $^1H$ : 2.20 (3H, s, ArMe); 2.28 (3H, s, ArMe'); 4.99 (1H, s, ArCH); 5.00 (1H, s, ArCH); 5.18 (4H, m, H-4; H-2; H-4'; H-6'); 5.40 (1H, H-5', t,  $J = 7$ ); 5.48 (1H, H-5, t,  $J = 6$ ); 5.65 (2H, s + d, H-2 et H-6'); 7.14-7.65 (10H, m,  $CPh_2$ ); la proportion des diastéréoisomères n'a pas été déterminée. RMN  $^{13}C$ : 20.66 (ArMe); 54.76 (ArCH); 89.04; 91.81; 92.03; 92.69; 93.05 (C-2; C-4; C-5; C-6); 107.5 et 117.6 (C-1 et C-3); 124.6 (CN); 127.58; 128.39; 129.29; 129.49; 129.95; 131.78 ( $Ph_2$ ); 134.89 et 138.03 (C-1' et C-1'' de  $CPh_2$ ); 175.7 (C=N); 232.12 (CrCO).

$Cr(CO)_3-C_6H_4-p-Me-CH(CN)(N=CPh_2)$  (**3j**)

En opérant comme précédemment, on obtient 399 mg d'une huile orange après chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange AcOEt/Et<sub>2</sub>O 80/20. Une recristallisation avec de l'éther et de l'éther de pétrole livre des cristaux jaunes (Rdt = 55%). Anal. Elém. Trouvé: C, 66.90; H, 4.01; N, 6.18; Cr, 11.61.  $C_{25}H_{18}O_3N_2Cr$  calc.: C, 67.26; H, 4.03; N, 6.27; Cr, 11.65%. SM ( $NH_3$ )  $m/e = 448$  ( $M + 2$ ); 447 ( $M + 1$ ); 311 ( $M + 1 - Cr(CO)_3$ ). RMN  $^1H$ : 2.20 (3H, s, ArMe); 4.92 (1H, s, ArCH); 5.10 (1H, H-3 ou H-5, d,  $J = 7$ ); 5.18 (1H, H-5 ou H-3, d,  $J = 7$ ); 5.47 (1H, H-2 ou H-6, d,  $J = 7$ ); 5.96 (1H, H-6 ou H-2, d,  $J = 7$ ); 7.29-7.74 (10H,  $CPh_2$ , m).  $^{13}C$ : 20.49 (ArMe); 54.40 (ArCH); 91.11; 91.29; 93.48 (C-2, C-3, C-5, C-6); 102.83 et 109.90 (C-1 et C-4); 117.36 (CN); 127.44; 128.35; 129.33; 129.48; 129.88; 131.76 ( $Ph_2$ ); 134.69; 138.01 (C-1', C-1''); 174.88 (C=N); 231.98 (CrCO).

En opérant de la même manière avec le *para*-chloro-toluénetricarbonylchrome (**2e**), on obtient le complexe **3j** avec un rendement de 56%.

$Cr(CO)_3-C_6H_4-p-Me-CH(Me)(CN)$  (**7**)

Dans un bicol, on introduit 10 ml de THF anhydre sous azote, puis de la diisopropylamine (1.14 ml) puis du  $^nBuLi$  (4.63 ml d'une solution 1.5 M dans l'hexane). A la solution refroidie à  $-78^\circ C$ , on ajoute du propionitrile (0.57 ml) et le milieu réactionnel est agité 30 min à  $-78^\circ C$ . De cette solution de lithio-2 propionitrile, on prélève 1.5 équivalents que l'on transvase dans une solution de *para*-chloro-toluénetricarbonylchrome (387 mg) dans le THF (15 ml) à  $-78^\circ C$ . Après agitation 30 min à cette température, on laisse remonter le mélange réactionnel à température ambiante. Après 15 h à cette température, la réaction est extraite à l'éther, à la saumure puis la phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ . Après chromatographie sur colonne de silice  $15\mu$ , un produit organique est tout d'abord élué, produit dont nous n'avons pas essayé de déterminer la structure, puis du produit de départ (134 mg) avec l'éluant éther/éther de pétrole 10/90 puis le *para*-tolyltricarbonylchrome-2 propionitrile **7** avec de l'éther comme éluant. Ce produit est recristallisé avec de l'éther et de l'éther de pétrole pour donner 113 mg de cristaux jaunes.

$F(déc) = 137^\circ C$ . Anal. Elém. Trouvé: C, 55.43; H, 3.85; N, 5.02; Cr, 18.53.  $C_{13}H_{11}CrNO_3$  calc.: C, 55.51; H, 3.87; N, 4.98; Cr, 18.49%. RMN  $^1H$  ( $Me_2CO-d_6$ ): 1.65 (3H, CHMe, d,  $J = 7$ ); 2.22 (3H, ArMe, s); 3.99 (1H, CHMe, q,  $J = 7$ ); 5.52 (2H, ArH, d,  $J = 7$ ); 5.87 (2H, ArH, d,  $J = 7$ ).  $^1H$  ( $DMF-d_7$ , à  $25^\circ C$ ): 1.78 (3H,

CHMe, d,  $J = 7$ ); 2.36 (3H, ArMe, s); 4.30 (1H, CHMe, q,  $J = 7$ ); 5.62 (2H, ArH, t app); 6.17 (2H, ArH, t app).  $^1\text{H}$  (DMF- $d_7$ , à 120 °C): 6.00 (2H, ArH, d) et 5.68 (2H, ArH, d). Même spectre à 140 °C.  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ): 20.33 (ArMe); 21.48 (CHMe); 30.64 (CHMe); 93.84; 93.99; 94.43; 95.33: ArH; 106.86 (ArMe); 111.22 (Ar-CH(Me)CN); 120.50 (CN); 233.76 (CrCO).

### Détermination des structures

Le Tableau 6 regroupe les données cristallographiques et les paramètres d'enregistrement pour les trois composés. Pour chaque composé, les paramètres de maille et les matrices d'orientation ont été calculés par affinements par moindres carrés des positions de 25 réflexions. Les intensités de deux réflexions étalons, mesurées à intervalles réguliers, sont demeurées constantes pendant les durées des enregistrements. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Il n'a pas été fait de corrections d'absorption en raison de la monotonie des courbes d'enregistrement en fonction de  $\psi$ .

Les calculs ont été menés en utilisant le programme CRYSTALS [29] adapté sur un ordinateur MicroVax-II. Les facteurs de diffusion et les termes de correction pour la diffusion anormale ont été tirés des *Tables Internationales* [30]. Les structures ont été résolues par méthode directe en utilisant le programme SHELXS [31] (composé **3a** et composé **3c**), ou par interprétation de la fonction de Patterson suivie d'analyses de séries de Fourier successives (composé **3d**). Dans chaque cas, les coordonnées de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène ont été affinées avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Pour les composés **3a** et **3d** les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries de Fourier-différence et leurs coordonnées affinées dans chaque cas avec un facteur d'agitation thermique isotrope unique. Pour le composé **3c** les atomes d'hydrogène ont été calculés et introduits dans l'affinement en positions fixes par rapport aux atomes de carbone porteurs avec pour chacun une valeur  $U_{\text{H}}(\text{iso}) = 1.2 U_{\text{C}}(\text{eq})$ . Les Tableaux 7, 8 et 9 contiennent les coordonnées atomiques et les  $U(\text{eq})$  des atomes autres qu'hydrogène. Les distances interatomiques et principaux angles de liaison sont donnés dans les Tableaux 10, 11 et 12.

*Matériel supplémentaire disponible.* Tableaux des coordonnées des atomes d'hydrogène (composés **3a** et **3d**). Tableaux des paramètres d'agitation thermique anisotropes. Tableaux des longueurs de liaison C-H (composés **3a** et **3d**). Tableaux complets des angles de liaison. Listings des facteurs de structure observés et calculés.

### Remerciements

Nous remercions les Prof. N. Platzler, Y. Pascal et les Drs O. Convert, G. Cahiez, L. Hamon et H. Rudler pour de fructueuses discussions, les Drs C. Rolando et N. Morin pour la réalisation des spectres de masse à l'Ecole Normale Supérieure (Paris), le rapporteur de cet article pour ses remarques judicieuses et le CNRS pour son soutien financier.

### Bibliography

- (a) R.J. Card et W.S. Trahanovsky, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1973) 3823; (b) M.F. Semmelhack, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 36; (c) M.F. Semmelhack, H.T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G.R. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535; (d) J.C. Boutonnet, O. Le

- Martret, L. Mordenti, G. Precigoux et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 147; (e) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, J.L. Garcia, J.J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff et A. Yamashita, *Tetrahedron*, 37 (1981) 3957; (f) W.R. Jackson, I.D. Rae, M.G. Wong, M.F. Semmelhack et J.N. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 23 (1982) 1359; *Organometallics*, 2 (1983) 467; (g) M.F. Semmelhack, J.L. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong et B.K. Carpenter, *ibid.*, 2 (1983) 467; (h) B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) C34; (i) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch et E. Rose, *ibid.*, 290 (1985) 153; (j) J. Blagg, S.G. Davies, C.L. Goodfellow et K.H. Sutton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1283; (k) B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 35; (l) H. Künzer et M. Thiel, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 3223; (m) R.D. Rieke et K.P. Daruwala, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 2073; (n) E.P. Kündig, V. Desobry, D.P. Simmons et E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1804.
- 2 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, J.M. Normant et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C21.
- 3 (a) E.P. Kündig et D.P. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1320; (b) E.P. Kündig, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 4855.
- 4 (a) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3777; (b) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1108; (c) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 640.
- 5 (a) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C9; (b) F. Rose-Munch, J.P. Djukic et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2589; (c) F. Rose-Munch, O. Bellot, L. Mignon, A. Semra, F. Robert et Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 1.
- 6 (a) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1551; (b) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *ibid.*, (1987) 942; (c) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 53; (d) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *ibid.*, 363 (1989) 103; (e) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et M. Philoche-Levisalles, *ibid.*, 363 (1989) 123; (f) R. Khourzom, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2011; (g) En préparation.
- 7 (a) F. Rose-Munch, E. Rose, J. Garcia-Oricain et C. Knobler, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 297; (b) F. Rose-Munch, K. Aniss et E. Rose, *ibid.*, 385 (1990) C1 (voir aussi ref. 19); (c) F. Rose-Munch et K. Aniss, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 6351.
- 8 (a) B. Nicholls et M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152 et *J. Chem. Soc.*, (1959) 551; (b) D.A. Brown et J.R. Raju, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 40; (c) R. Iwata et I. Ogata, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 90 (1969) 1156; (d) J.F. Bunnett et H. Herrmann, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 4081; (e) L. Tchissambou, G. Jaouen et R. Dabard, *Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 274 (1972) 806; (f) G. Jaouen, *Ann. N.A. Acad. Sci.*, 295 (1977) 59.
- 9 (a) M.F. Semmelhack et H.T. Hall Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7091 et 7092; (b) V.V. Litvak, P.P. Kun et V.D. Shteingarts, *Zh. Org. Khim.*, 20 (1984) 753; (c) K. Schöllkopf, J.J. Stezowski et F. Effenberger, *Organometallics*, 4 (1985) 922; (d) A. Alemagna, C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro et S. Maiorana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 417; (e) J. Blagg, S.G. Davies et B. Mobbs, *ibid.*, (1985) 619; (f) J. Blagg, S.J. Coote, S.G. Davies et B.E. Mobbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1986) 2257; (g) C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro et S. Maiorana, *Gazz. Chim. Ital.*, 118 (1988) 409; (h) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, F. Manoli et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 91.
- 10 (a) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 43; (b) L.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *J. Chem. Res.*, (1979) 128; (c) R.P. Houghton, M. Voyle et R. Price, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 884; (d) R.P. Houghton, M. Voyle et R. Price, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 183; (e) C. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana et A. Papagni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17 (1985) 1181; (f) C.A.L. Mahaffy, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 16 (1986) 61; (g) F. Hossner et M. Voyle, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 365.
- 11 (a) M. Fukui, Y. Endo et T. Oishi, *Chem. Pharm. Bull.*, 28 (1980) 3639; (b) A. Alemagna, P. Del Buttero, C. Gorini, D. Landini, E. Licandro et C. Maiorana, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 605 et 3114; (c) P. Baldoli, P. Del Buttero, S. Maiorana et A. Papagni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1181; (d) R.L. Harris, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 105.
- 12 M. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 1 (1976) 361.
- 13 S.J. Rosca et S. Rosca, *Rev. Chim.*, 25 (1974) 461.
- 14 L. Keller, K. Times-Marshall, S. Behar et K. Richards, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 3373.
- 15 A. Alemagna, C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro et S. Maiorana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1985) 417.
- 16 A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, F. Manoli et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 91.



- 17 (a) J.A. Heppert, M.E. Thomas-Miller, P.N. Swebston et M.W. Extine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4 (1988) 280; (b) J.A. Heppert, M.A. Morgenstein, D.M. Scherubel, F. Takusagawa et M.R. Shaker, *Organometallics*, 7 (1988) 1715.
- 18 W.J. Scott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 23 (1987) 755.
- 19 M. Chaari, J.P. Lavergne et P. Viallefont, *Synth. Commun.*, 19 (1989) 1211.
- 20 (a) H.P. Fritz et C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 427; (b) H. Falk et G. Haller, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 1103; (c) H. Keller, C. Krieger, E. Langer, H. Lehner et K. Schlögl, *ibid.*, 108 (1977) 113.
- 21 (a) J. Besancon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 861; (b) A. Solladie-Cavallo, G. Solladie et E. Tsamo, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 4189; (c) A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Magn. Reson. Chem.*, 23 (1985) 739; (d) A. Solladie-Cavallo, D. Farkhani, A.C. Dreyfus et F. Sanchi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 906; (e) A. Solladie-Cavallo, S. Quazzotti, S. Collonna et A. Manfredi, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 2933; (f) J.A. Heppert, J. Aube, M.E. Thomas-Miller, M.L. Miligan et F. Takusagawa, *Organometallics*, 9 (1990) 727; (g) D. Seebach et V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 654; (h) J. Brocard, M. Mahmoudi, L. Pelinski et L. Maciejewski, *Tetrahedron*, 46 (1990) 6995; (i) J. Brocard, L. Pelinski et J. Lebibi, *J. Organomet. Chem.*, 337 (1987) C47, et communication personnelle du Prof. J. Brocard.
- 22 (a) G.P. Newsoroff et S. Sternhell, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2539; (b) R.E. Gall, D. Landman, G.P. Newsoroff et S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, 25 (1972) 109; (c) J.M.A. Baas, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, 91 (1972) 1287.
- 23 F.A. Bovey, F.P. Hood, E. Pier et H.E. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2060.
- 24 (a) D.E. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 1210; (b) M.J. McGlinchey, R.C. Burns, R. Hofer, S. Top et G. Jaouen, *Organometallics*, 5 (1986) 104.
- 25 K.H. Dötz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 26 (a) D.E.F. Gracey et W.R. Jackson, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 1207; (b) A. Solladie-Cavallo, A.C. Dreyfus, F. Sanchi et A. Klein, *Chem. Lett.*, (1987) 1583.
- 27 (a) R.W. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. (B)*, (1969) 1214; (b) C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1146; (c) R. van Meurs, J.M. van der Toorn et M. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 341; (d) A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426; (e) J. Brocard, A. Laconi et D. Couturier, *ibid.*, 22 (1984) 369.
- 28 (a) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 317; (b) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, Y. Jeannin et F. Robert, *ibid.*, 297 (1985) 185; (c) A. Gryff-Keller, P. Szczecinski et H. Koziel, *ibid.*, 372 (1989) 225.
- 29 D.J. Watkin, J.R. Carruthers et P.W. Betteridge, *CRYSTALS User Guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, England, 1986.
- 30 *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 31 G.M. Sheldrick, *SHELXS 1986*, in G.M. Sheldrick, C. Krüger et R. Goddard (Eds.) *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, 1985, p. 175–189.