

Voie d'accès aux sels de pyrylium γ -benchrotréniques synthèse des premiers sels de pyrylium organométalliques à cycles condensés

Etude RMN et application à la synthèse de nouveaux complexes du benzène chrometricarbone

F. Robin-Le Guen, M.C. Senechal-Tocquer, D. Senechal, B. Caro *

Laboratoire de Chimie Organométallique et Biologique, U.M.R. C.N.R.S. 6509, I.U.T. de Lannion, Université de Rennes I, B.P. 150, 22302 Lannion, France

Received 20 March 1997; received in revised form 22 May 1997

Résumé

Diacetylation of benchrotronic alkenes by acetic anhydride and weak Lewis acid (ZnCl_2 , $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$) is reported. A series of γ -benchrotronic pyrylium salts is obtained together with the mono and the diacetylated products. The first organometallic fused rings pyrylium salts are obtained. In connection with the electron donating effect of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group, the influence of rings deconjugation on NMR data is discussed. Finally the reaction of acyclic and cyclic γ -benchrotronic pyrylium salts with nucleophiles is described. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Lewis acid; γ -Benchrotronic pyrylium salts

1. Introduction

Les sels de pyrylium sont des hétérocycles qui possèdent un caractère de carbocation au niveau des carbones α et γ (Schema 1) [1]. Cette propriété leur confère un rôle clé en chimie hétérocyclique, et ils ont donné lieu à des applications variées en particulier dans l'industrie photographique et celle des colorants [2]. Par contre, leur chimie organométallique apparaît peu développée. Ainsi les sels de pyrylium organométalliques sont des composés rares et peu étudiés. A notre connaissance, seuls deux sels de pyrylium γ -benchrotréniques substitués en α par des groupements phényle et tertibutyle ont été succinctement décrits [3], et quelques composés analogues du ferrocène [4–7], du cymentrène [3] du cyclopentadiényl-rhénium tricarbonyle [3–7] ont été isolés. Ils ont été obtenus essentiellement par l'action du dérivé 'lithié' de l'organométallique soit sur des pyrones [4–7], soit sur des sels de pyrylium non substitués en γ [4–7] suivie d'une déshydroxylation ou d'une abstraction d'hydrure.

Récemment nous avons signalé l'intérêt que présentent ces sels pour le marquage des acides aminés [8] et des protéines [9].

Nous proposons ici une voie d'accès générale aux sels de pyrylium γ -benchrotréniques α -méthylés [10]. Nous discuterons, en relation avec l'effet électronique du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [8,10] de l'influence de la déconjugaison sur les données RMN, puis nous montrerons qu'il est possible à partir de ces sels, de synthétiser de nouveaux complexes du benzène chrometricarbone.

2. Résultats et discussion

2.1. Voie d'accès à des sels de pyrylium γ -benchrotréniques α -méthylés

Parmi les diverses voies d'accès aux sels de pyrylium, la diacétylation des oléfines [11] est l'une des plus directes, non testée en série organométallique.

Plusieurs couples, agents acylants, acide protonique ou de Lewis peuvent effectuer cette transformation. Les associations RCOCl-AlCl_3 , RCOCl ou $(\text{RCO}_2)\text{O-}$

* Corresponding author. Fax: +33-96-48-13-20.

Tableau 1

Rendement de la diacétylation des 2-phénylpropènes chrometricarboyle selon la nature de R₁, R₂, R₃ (Schema 1)

Produits N°	Ethyléniques 1			Sels de pyrylium 2		Dicétone éthylénique 3		α-énone 4	
	R ₁	R ₂	R ₃	% ZnCl ₂ -Ac ₂ O	% BF ₃ -Ac ₂ O	% ZnCl ₂ -Ac ₂ O	% BF ₃ -Ac ₂ O	% ZnCl ₂ -Ac ₂ O	% BF ₃ -Ac ₂ O
a [8,10]	H	H	H	32 ^a	34 ^a	12 ^a		11 ^a	
b	OMe	H	H	30 ^b		15 ^{d,b}		6 ^b	
c	tBu	H	H	35 ^a		15 ^a			
d	H	CH ₃	H		12 ^a		< 5 ^{a,c}		10 ^{a,f}
e	H	H	CH ₃	^c	37 ^a		^f		^f
f	H	OMe	H	^c	15 ^a		^f		^f

^a Rendement obtenu lorsque la réaction est effectuée à température ambiante.^b Rendement obtenu lorsque la réaction est effectuée à 0°C.^c Seul le produit de départ est récupéré.^d Cette dicétone traitée par HBF₄ dans l'éther à 0°C donne un sel de pyrylium analogue à **2b** (contre-anion BF₄⁻) (Rdt 70%).^e Mise en évidence par spectrométrie de masse.^f La formation de plusieurs produits, en trop faible quantité pour pouvoir être isolés, a été détectée par chromatographie.

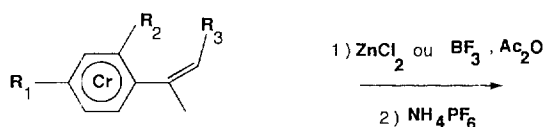
HClO₄ ont été de loin les plus utilisées et les plus étudiées [12–14]. Par contre l'utilisation d'anhydride acétique et d'acide de Lewis plus 'doux' comme ZnCl₂ ou BF₃ n'a été mise en oeuvre que ponctuellement [15,16] et la réactivité de ces systèmes en fonction de la substitution de la double liaison n'a pas été évaluée.

Nous avons montré précédemment que le complexe de Perrier (RCOCl–AlCl₃) permettait la monoacétylation d'éthyléniques du benzène chrometricarboyle [17], via un carbocation α-benchrotrénique β-acylé stable en solution (solvants CH₂Cl₂, CHCl₃). Nous montrons ici que les systèmes ZnCl₂-Ac₂O ou BF₃-Ac₂O permet-

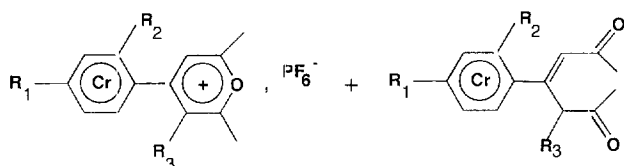
Tableau 2

Rendements de la diacétylation effectuée à température ambiante des éthyléniques complexés à cycles condensés (Schema 2)

Produits N°	Ethyléniques 1	Sels de pyrylium 2	
	<i>n</i>	% Sel ZnCl ₂ -Ac ₂ O	% Sel BF ₃ -Ac ₂ O
<i>g</i>	0	^a [10]	15% ^b
<i>h</i>	1	65% [8,10]	75%
<i>i</i>	2	^c	30%

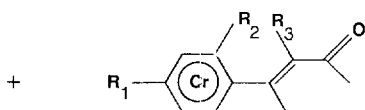
^a La réaction avec ZnCl₂ ne conduit qu'au produit de monoacétylation **4g** (Schema 2) (Rdt 35%).^b On isole également le produit de monoacétylation **4g** (Rdt 25%) ainsi que la β-dicétone éthylénique **5** (Rdt 50%) (Schema 2).^c Seul le produit de départ est récupéré.

1 (a, b, c, d, e, f)

Cr ≡ Cr(CO)₃

2 (a, b, c, d, e, f)

3 (a, b, d)



4 (a, b, c, d)

Schema 1.

tent la diacétylation de divers 2-phénylpropènes Cr(CO)₃ et des complexes cycliques apparentés.¹

Les résultats que nous avons obtenus figurent aux Tableaux 1 and 2.

2.1.1. Série acyclique. Agents acylants: ZnCl₂-Ac₂O et BF₃-Ac₂O (Tableau 1, Schema 1)

En série acyclique, avec ZnCl₂ et l'anhydride acétique, la formation des sels de pyrylium n'est possible qu'avec le 2-phénylpropène chrometricarboyle et ses dérivés substitués en *para* (sels **2a**, **2b**, **2c**). Nous avons pu également isoler les dicétones éthyléniques **3a**, **3b**, **3e** et les α-énone **4a**, **4b** correspondant respectivement à la diacétylation et à la monoacétylation des 2-phénylpropènes. Notons que **3b** traité par HBF₄ dans l'éther donne un sel de pyrylium analogue à **2b** (contre-anion BF₄⁻) avec un rendement de 70%.

Par contre les 2-phénylpropènes complexés *ortho* substitués **1d** et **1f**, ainsi que le phénylbut-2-ène chro-

¹ Les éthyléniques du benzène chrometricarboyle ont été obtenus par déshydratation des alcools complexés par KHSO₄.

metricarbonyle **1e** ne donnent pas de réaction, sans doute pour des raisons stériques propres à $ZnCl_2$.

Dans ces cas l'utilisation de BF_3 plus « petit » permet l'obtention des sels **2d**, **2e**, **2f**.

Avec cet acide de Lewis très réactif, la formation de plusieurs produits, en trop faible quantité pour pouvoir être isolés, a été détectée par chromatographie couche mince.

Nous avons cependant pu caractériser lors de la diacétylation de **1d** la dicétone **3d** et l' α -énone **4d**.

2.1.2. Série cyclique. Agents acylants: $ZnCl_2-Ac_2O$ et BF_3-Ac_2O (Tableau 2, Schema 2)

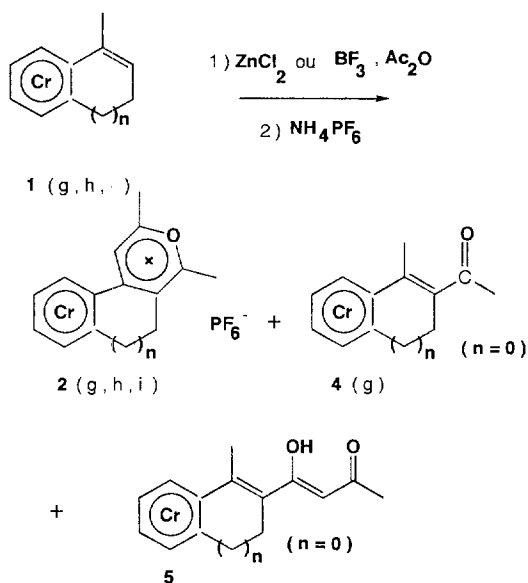
Dans cette série, avec $ZnCl_2-Ac_2O$ comme agent acylant, seul le 1-méthyl-3,4-dihydronaphtalène chrometricarbonyle conduit au sel de pyrylium **2h**. Avec le méthylindène complexé **1g**, nous avons pu isoler l' α -énone **4g**. Le dihydro-5H-benzocycloheptène chrometricarbonyle est inactif.

L'obtention des sels de pyrylium **2g** et **2i** est cependant possible en employant BF_3 et l'anhydride acétique. Avec cet acide de Lewis, le 1-méthyl-3,4-dihydronaphtalène chrometricarbonyle **1h** ($n = 1$) s'avère être particulièrement réactif. Le sel de pyrylium **2h** est obtenu avec un rendement de 75%.

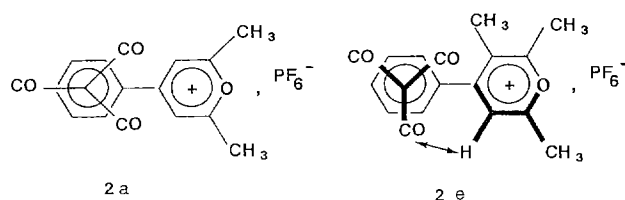
Par contre avec le 1-méthylindène complexé **1g** le rendement en sel **2g** est faible (15%). Dans ce cas il se forme également l' α -énone **4g** (Rdt 25%) et la β -dicétone éthylénique **5** (Rdt 50%).

Nous avons vérifié que ce dernier produit qui provient de l'acétylation de **4g**, n'évolue pas lorsqu'il est remis dans les conditions réactionnelles. Sa formation pourrait donc expliquer le faible rendement en sel observé dans ce cas.

Les composés **2g**, **2h**, **2i** (Tableau 2, Schema 2) sont,



Schema 2.



Schema 3.

à notre connaissance les premiers sels de pyrylium organométalliques à cycles condensés.

Finalement notons qu'il ne semble pas que la présence du groupement $Cr(CO)_3$ favorise la formation des sels de pyrylium. Le 2-phénylpropène traité dans l'anhydride acétique par $ZnCl_2$ conduit après hydrolyse et traitement par NH_4PF_6 au 2,6-diméthyl-4-phénylpyrylium hexafluorophosphate avec un rendement de 50%.

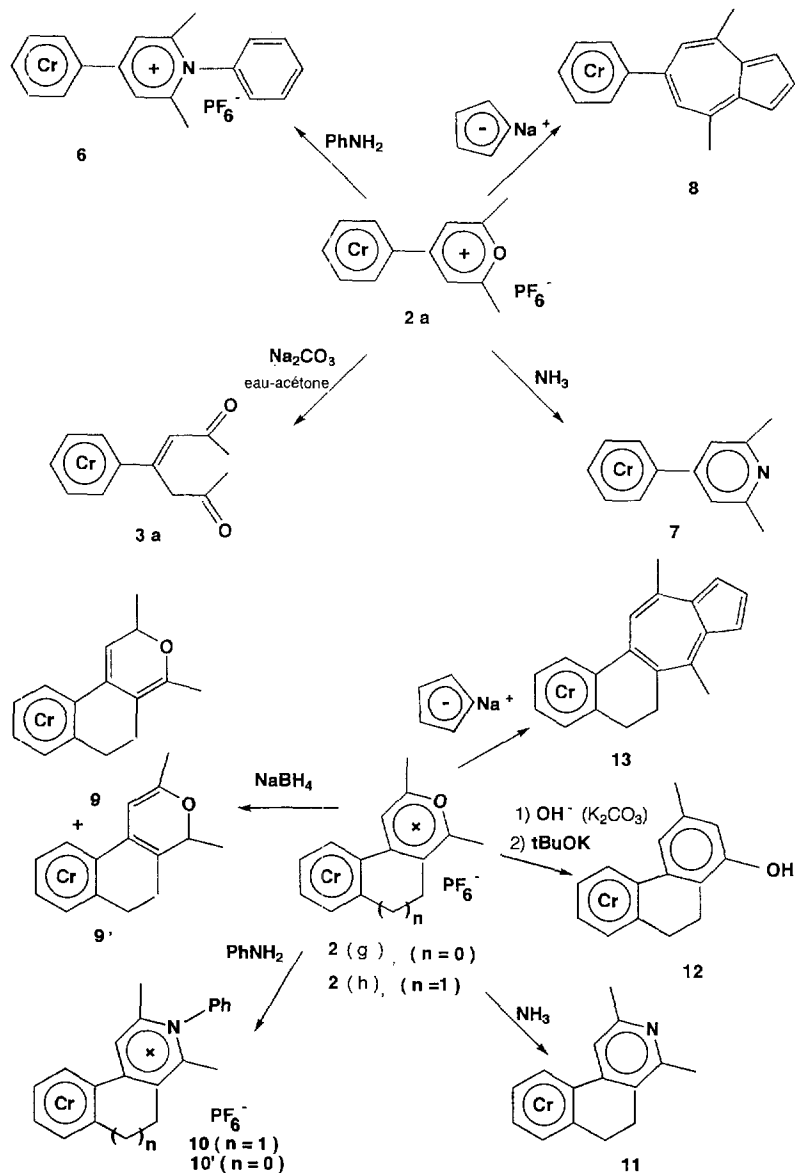
D'autre part le 2-ferrocényl propène et le 2-éthynylpropène $CO_2(CO)_6$ ne donne pas de sel dans les conditions réactionnelles décrites ici. Le surcroît de stabilisation, par ces groupements organométalliques des ions carbéniums admis comme intermédiaires dans les réactions de diacétylation des oléfines, apparaît donc être un facteur plutôt défavorable à la formation de sels de pyrylium.

2.2. Influence de la déconjugaison sur la morphologie des spectres RMN. Comparaison des déplacements chimiques des hydrogènes et des carbones du cycle pyrylium en série complexée et non complexée. Influence électronique du groupement $Cr(CO)_3$

Une étude RMN 1H et ^{13}C , réalisée précédemment sur le sel **2a** (Tableau 1, Schema 1) et son homologue non complexé [8,10], nous a permis de constater que la complexation provoque le blindage des hydrogènes et des carbones du cycle pyrylium. Bien que faible, ce glissement vers les champs forts a été interprété comme étant la conséquence d'un renforcement par la complexation du transfert électronique du cycle benzénique vers le cycle pyrylium qui possède un caractère de carbocation au niveau des carbones α et γ [1].

Une étude théorique réalisée par la méthode Hückel étendue a confirmé la réalité de cet effet [8,10]. Cette approche ainsi qu'une analyse structurale aux rayons X réalisée sur le sel **2a** [8,10] ont permis de préciser que le transfert électronique s'effectuait par un recouvrement des orbitales π complexées du cycle benzénique et π^* du cycle pyrylium sans implication directe des orbitales d de l'atome de chrome.² L'obtention des sels de pyrylium, *ortho* (sels **2d** et **2f**) ou *beta* (sels **2e**) substitués présentant une déconjugaison partielle, nous a incité à comparer les données RMN 1H et ^{13}C en série com-

² Pour une discussion concernant l'interaction directe entre un carbone positif et l'atome de chrome voir par exemple: Ref. [18].



Schema 4.

plexée et non complexée. La déconjugaison en perturbant la transmission des effets électroniques devrait gommer l'effet de blindage observé pour le sel **2a**.

Tout d'abord, il est possible, à partir de la morphologie des spectres du proton dans la région des hydrogènes aromatiques, d'appréhender la déconjugaison des deux cycles. Ainsi pour le sel complexé **2a**, et son homologue non complexé **2'a**,³ les hydrogènes *ortho*, *mé*ta, *para* sont parfaitement différenciés. ($\Delta\delta = \delta H_o - \delta H_m$, **2a**:

0.99 ppm; **2'a**: 0.56 ppm).⁴ Cette constatation est compatible dans les deux cas avec l'existence d'une forte conjugaison entre les deux cycles laissant libre cours à l'effet électronique attracteur d'électrons du cycle pyrylium. Elle implique également pour **2a** une conformation privilégiée du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$ où les carbonyles éclipsent les sommets *ortho* et *para* (Schema 3).

³ Les sels non complexés **2'a**, **2'd**, **2'e**, **2'g** ont été obtenus soit purs, soit en mélange avec leurs homologues complexés lors de réactions de diacétylation effectuées sur les éthyléniques complexés à une température supérieure à 20°C.

⁴ Pour tous les sels de pyrylium étudiés les hydrogènes *ortho* donnent les signaux les plus déblindés et les hydrogènes *meta* les plus blindés. Le $\Delta\delta$ reporté ici représente la différence de déplacement chimique des pics les plus extrêmes pour les deux catégories d'hydrogènes.

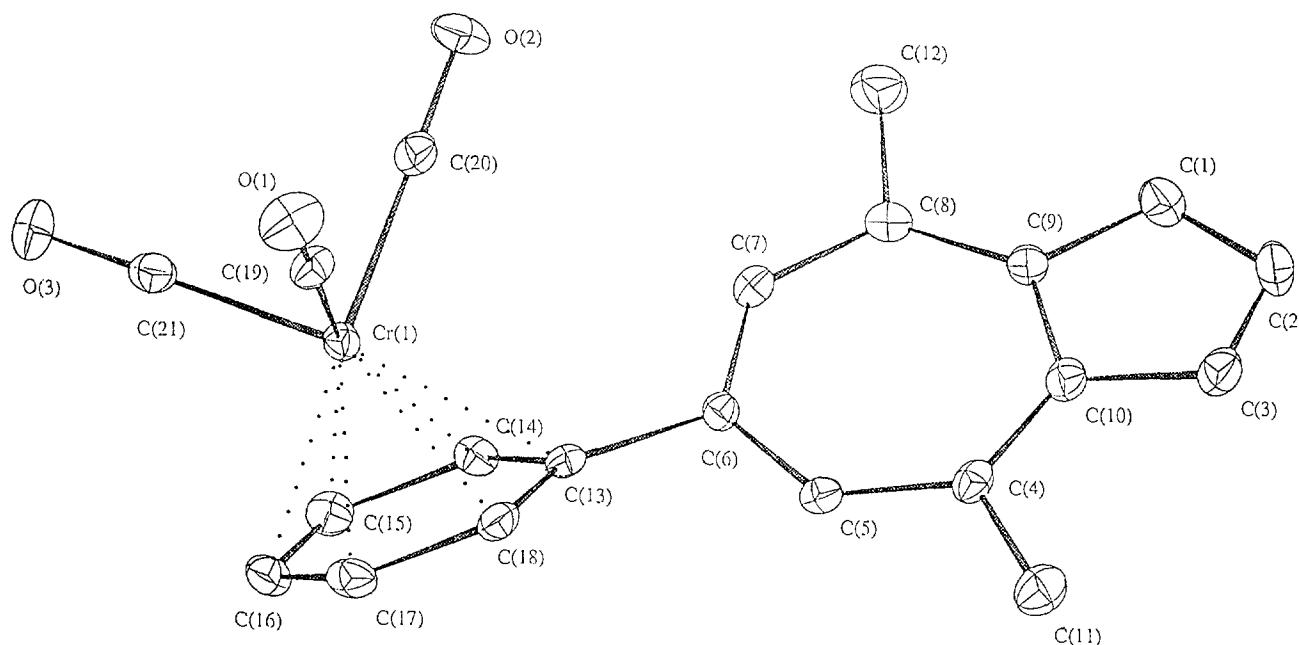


Fig. 1. Structure de l'azulènebenzène chrometricarbonyle 9.

La présence d'un groupement méthyle en β du cycle pyrylium (sel complexé **2e** et non complexé **2'e**) provoque la déconjugaison des deux cycles.

Comme attendu, il s'en suit au niveau du spectre RMN une moins grande différenciation des hydrogènes aromatiques ($\Delta\delta$, **2e**: 0.40 ppm; **2'e**: 0 ppm). Pour le sel complexé **2e**, l'interaction stérique qui apparaît avec l'hydrogène β du cycle pyrylium (Schema 3) et le renforcement de la densité électronique sur les sommets *ortho* et *para* pourraient favoriser l'existence d'une conformation plus décalée du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

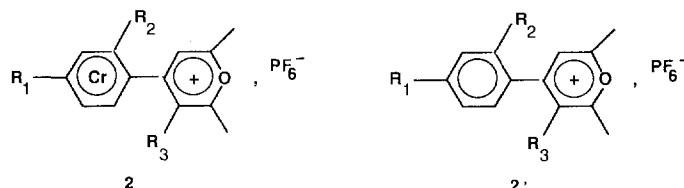
Une tendance identique se retrouve, pour des raisons analogues, pour les sels **2d** et **2'd** substitués par un

méthyle en position *ortho* ($\Delta\delta$, **2d**: 0.61 ppm; **2'd**: 0.06 ppm).

Par contre la présence d'un groupement méthoxy en *ortho* du cycle benzénique provoque une plus grande différenciation des hydrogènes aromatiques ($\Delta\delta$, **2f**: 1.34 ppm; **2'f**: 0.66 ppm). Le groupement méthoxy par son effet donneur d'électrons contrebalance l'effet de la déconjugaison provoqué par son effet stérique et contribue à différencier les hydrogènes aromatiques dans les deux séries.

D'autre part, comme attendu on constate que la déconjugaison, en bloquant la transmission électronique, atténue ou gomme totalement l'effet de blindage dû à la

Tableau 3

Données RMN ^1H et ^{13}C pour les sels^a

2, 2'	R ₁	R ₂	R ₃	$\Delta\delta\text{H}_\beta$	$\Delta\delta\text{C}_\alpha$	$\Delta\delta\text{C}_\beta$	$\Delta\delta\text{C}_\gamma$
a	H	H	H ^[18]	0.23	1.147	2.423	1.893
d	H	Me	H	0.043	-0.161	-0.481	2.021
e	H	H	Me	0.068	-0.3327 + 0.191	-0.8087 - 0.487	3.351
f	H	OMe	H	0.095	0.332	1.182	1.471

2, 2'	R ₁	R ₂	R ₃	$\Delta\delta\text{H}_\beta$	$\Delta\delta\text{C}_\alpha$	$\Delta\delta\text{C}_\beta$	$\Delta\delta\text{C}_\gamma$
a	H	H	H [18]	0.23	1.147	2.423	1.893
d	H	Me	H	0.043	-0.161	-0.481	
e	H	H	Me	0.068	-0.3321 / + 0.191	-0.8081 / - 0.487	3.351
f	H	OMe	H	0.095	0.332	1.182	1.471

^a $\Delta\delta$ représente ici la différence entre les déplacements chimiques des hydrogènes ou des carbones des cycles pyrylium des dérivés non complexés **2'** et ceux des dérivés complexés **2** (exprimée en ppm).

complexation observé à partir des spectres des sels **2a** et **2a'** (Tableau 3). Seule la différence de déplacement chimique relative aux carbones γ , dont la variation en

Tableau 4
Angles de liaison (°) pour $C_{21}H_{10}O_3Cr$

C(14)	Cr(1)	C(13)	37.1(2)	C(15)	Cr(1)	C(13)	67.0(2)
C(15)	Cr(1)	C(14)	37.1(2)	C(16)	Cr(1)	C(13)	79.0(2)
C(16)	Cr(1)	C(14)	66.6(2)	C(16)	Cr(1)	C(15)	36.9(2)
C(17)	Cr(1)	C(13)	66.3(2)	C(17)	Cr(1)	C(14)	78.0(2)
C(17)	Cr(1)	C(15)	66.0(2)	C(17)	Cr(1)	C(16)	36.5(2)
C(18)	Cr(1)	C(13)	36.2(2)	C(18)	Cr(1)	C(14)	65.7(2)
C(18)	Cr(1)	C(15)	78.1(2)	C(18)	Cr(1)	C(16)	66.4(2)
C(18)	Cr(1)	C(17)	37.0(2)	C(19)	Cr(1)	C(13)	116.5(2)
C(19)	Cr(1)	C(14)	153.6(3)	C(19)	Cr(1)	C(15)	154.9(3)
C(19)	Cr(1)	C(16)	118.0(3)	C(19)	Cr(1)	C(17)	92.0(3)
C(19)	Cr(1)	C(18)	91.6(3)	C(20)	Cr(1)	C(13)	93.2(2)
C(20)	Cr(1)	C(14)	92.4(2)	C(20)	Cr(1)	C(15)	117.7(3)
C(20)	Cr(1)	C(16)	154.4(3)	C(20)	Cr(1)	C(17)	156.7(2)
C(20)	Cr(1)	C(18)	119.7(2)	C(21)	Cr(1)	C(13)	156.0(2)
C(21)	Cr(1)	C(14)	119.0(3)	C(21)	Cr(1)	C(15)	90.8(3)
C(21)	Cr(1)	C(16)	88.7(2)	C(21)	Cr(1)	C(17)	114.1(2)
C(21)	Cr(1)	C(18)	151.1(2)	C(20)	Cr(1)	C(19)	87.3(3)
C(21)	Cr(1)	C(19)	87.5(3)	C(21)	Cr(1)	C(20)	89.2(2)
C(9)	C(1)	C(2)	109.4(6)	C(3)	C(2)	C(1)	110.1(6)
C(10)	C(3)	C(2)	109.2(6)	C(10)	C(4)	C(5)	125.9(5)
C(11)	C(4)	C(5)	115.8(5)	C(11)	C(4)	C(10)	118.3(5)
C(6)	C(5)	C(4)	131.8(5)	C(7)	C(6)	C(5)	127.0(5)
C(13)	C(6)	C(5)	115.8(5)	C(13)	C(6)	C(7)	117.1(5)
C(8)	C(7)	C(6)	131.1(5)	C(9)	C(8)	C(7)	126.7(5)
C(12)	C(8)	C(7)	115.6(5)	C(12)	C(8)	C(9)	117.7(5)
C(8)	C(9)	C(1)	126.4(6)	C(10)	C(9)	C(1)	105.4(5)
C(10)	C(9)	C(8)	128.1(5)	C(4)	C(10)	C(3)	125.2(6)
C(9)	C(10)	C(3)	105.9(5)	C(9)	C(10)	C(4)	128.7(5)
C(6)	C(13)	C(1)	133.9(4)	C(14)	C(13)	Cr(1)	68.9(3)
C(14)	C(13)	C(6)	120.4(5)	C(18)	C(13)	Cr(1)	69.8(3)
C(18)	C(13)	C(6)	123.1(5)	C(18)	C(13)	C(14)	116.5(5)
C(13)	C(14)	Cr(1)	74.0(3)	C(15)	C(14)	Cr(1)	71.5(3)
C(15)	C(14)	C(13)	121.8(5)	C(14)	C(15)	Cr(1)	71.3(3)
C(16)	C(15)	Cr(1)	71.7(3)	C(16)	C(15)	C(14)	119.8(5)
C(15)	C(16)	Cr(1)	71.4(3)	C(17)	C(16)	Cr(1)	71.6(3)
C(17)	C(16)	C(15)	119.4(5)	C(16)	C(17)	Cr(1)	71.9(3)
C(18)	C(17)	Cr(1)	71.9(3)	C(18)	C(17)	C(16)	120.6(6)
C(13)	C(18)	Cr(1)	74.0(3)	C(17)	C(18)	Cr(1)	71.1(3)
C(17)	C(18)	C(13)	121.9(6)	O(1)	C(19)	Cr(1)	179.4(6)
O(2)	C(20)	Cr(1)	178.5(6)	O(3)	C(21)	Cr(1)	178.1(6)
H(1)	C(1)	C(2)	126.5(38)	H(1)	C(1)	C(9)	123.8(38)
H(2)	C(2)	C(1)	125.1(31)	H(2)	C(2)	C(3)	124.9(37)
H(3)	C(3)	C(2)	129.0(38)	H(3)	C(3)	C(10)	121.5(38)
H(5)	C(5)	C(4)	115.5(37)	H(S)	C(5)	C(6)	112.7(37)
H(7)	C(7)	C(6)	112.6(31)	H(7)	C(7)	C(8)	116.2(31)
H(121)	C(11)	C(4)	115.3(35)	H(122)	C(11)	C(4)	112.8(39)
H(122)	C(11)	H(121)	97.5(49)	H(123)	C(11)	C(4)	121.1(45)
H(123)	C(11)	H(121)	114.9(51)	H(123)	C(11)	H(122)	88.8(50)
H(111)	C(12)	C(8)	103.5(45)	H(112)	C(12)	C(8)	103.0(45)
H(112)	C(12)	H(111)	151.7(61)	H(113)	C(12)	C(8)	114.9(30)
H(113)	C(12)	H(111)	81.5(51)	H(113)	C(12)	H(112)	96.1(51)
H(14)	C(14)	CR(1)	123.1(36)	H(14)	C(14)	C(13)	114.0(36)
H(14)	C(14)	C(15)	124.0(36)	H(15)	C(15)	CR(1)	119.4(36)
H(15)	C(15)	C(14)	122.0(35)	H(15)	C(15)	C(16)	117.2(36)
H(16)	C(16)	CR(1)	123.1(39)	H(16)	C(16)	C(15)	121.6(39)
H(16)	C(16)	C(17)	118.6(40)	H(17)	C(17)	CR(1)	129.0(41)
H(17)	C(17)	C(16)	122.6(41)	H(17)	C(17)	C(18)	116.7(41)
H(18)	C(18)	CR(1)	129.5(36)	H(13)	C(18)	C(13)	118.4(36)
H(18)	C(18)	C(17)	119.7(36)				

Tableau 4 (continué)

B. (Suite): distances interatomiques (Å) pour $C_{21}H_{10}O_3Cr$					
Cr(1)	C(13)	2.267(5)	Cr(1)	C(14)	2.202(5)
Cr(1)	C(15)	2.204(6)	Cr(1)	C(16)	2.208(6)
Cr(1)	C(17)	2.204(5)	Cr(1)	C(18)	2.215(5)
Cr(1)	C(19)	1.829(6)	Cr(1)	C(20)	1.840(6)
Cr(1)	C(21)	1.824(6)	O(1)	C(19)	1.148(7)
O(2)O	C(20)	1.148(6)	O(3)	C(21)	1.161(7)
C(1)	C(2)	1.379(9)	C(1)	C(9)	1.392(8)
C(2)	C(3)	1.357(9)	C(3)	C(10)	1.402(8)
C(4)	C(5)	1.393(8)	C(4)	C(10)	1.395(8)
C(4)	C(11)	1.489(8)	C(5)	C(6)	1.395(7)
C(6)	C(7)	1.398(7)	C(6)	C(13)	1.483(7)
C(7)	C(8)	1.391(8)	C(8)	C(9)	1.389(8)
C(8)	C(12)	1.510(8)	C(9)	C(10)	1.489(8)
C(13)	C(14)	1.423(8)	C(13)	C(18)	1.394(8)
C(14)	C(15)	1.402(8)	C(15)	C(16)	1.397(8)
C(16)	C(17)	1.383(9)	C(17)	C(18)	1.404(8)
C(1)	H(1)	0.89(6)	C(2)	H(2)	0.89(6)
C(3)	H(3)	0.88(6)	C(5)	H(S)	0.90(6)
C(7)	H(7)	1.04(6)	C(11)	H(121)	0.94(6)
C(11)	H(122)	0.86(6)	C(11)	H(123)	0.79(6)
C(12)	H(111)	0.75(6)	C(12)	H(112)	0.75(6)
C(12)	H(113)	1.10(6)	C(14)	H(14)	0.94(6)
C(15)	H(15)	0.95(6)	C(16)	H(16)	0.91(6)
C(17)	H(17)	0.80(6)	C(18)	H(18)	0.92(6)

fonction de la substitution ne doit pas être uniquement corrélée à l'évolution des charges, échappe à cette tendance.

2.3. Réactivité des sels de pyrylium γ -benzochrotrénique. Synthèse de nouveaux complexes du benzène chrometricarbonyle

La formation aisée de sels de pyrylium, ainsi que l'exceptionnelle réactivité de ces hétérocycles vis à vis d'un grand nombre de nucléophiles [2] nous ont incité à entreprendre quelques transformations en série acyclique et cyclique.

La formation de nouveaux complexes du benzène chrometricarbonyle à partir des sels **2a**, **2h** et **2g** est présentée au schéma suivant (Schema 4).

Notons que toutes ces réactions, effectuées à 0°C ou à température ambiante, sont pratiquement instantanées ainsi que l'indique la disparition de la coloration bleue de la solution initiale.

Il est possible par exemple d'obtenir les azulènes **8** et **13**, complexés sélectivement sur le noyau benzénique.⁵ Par contre la même réaction, tentée avec le sel **2g**, conduit à de nombreux produits que nous n'avons pu caractériser.

⁵ Pour des exemples d'azulènes complexés par $Cr(CO)_3$ Voir [19].

2.4. Structure de l'azulène **8** établie par diffraction des rayons X

L'azulène chrometricarbyone **8** cristallise dans un système monoclinique, le groupe d'espace est $P2_1/a$ et il y a 4 molécules par maille. Les distances et les angles (Fig. 1, Tableau 4) pour la partie de l'aromatique complexée correspondent à ceux connus dans la littérature [8].

La partie azulène est quasiment plane. Il faut cependant noter: (1) l'angle de 36° (Tableau 4) que forment entre eux le cycle benzénique complexé et le noyau azulène, montrant ainsi l'existence d'une déconjugaison notable entre les deux cycles; (2) la position décalée des carbonyles du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Cette conformation apparaît surprenante dans la mesure où un substituant azulène situé sur un noyau benzénique se comporte comme un groupement attracteur d'électrons [20]. A titre de comparaison, notons que le sel de pyrylium **2a** où la conjugaison est importante présente un angle de 14° et une conformation parfaitement éclipsée des carbonyles du fragment chrometricarbyone (Schema 3) [8]. La plus grande ouverture de l'angle $\text{C}_7, \text{C}_6, \text{C}_5$ du cycle à sept atomes de carbone de la partie azulène (127° contre 116° pour l'angle correspondant de **2a**), impliquant un surplus de contraintes stériques entre les hydrogènes « *ortho* » des deux cycles pourrait en partie être responsable de la perte de conjugaison et de la position décalée des carbonyles du trépid.

3. Conclusion

Nous avons décrit la formation aisée de sels de pyrylium γ benchrotréniques en diacétylant divers éthyléniques du benzène chrometricarbyone. Les premiers sels de pyrylium organométalliques à cycles *ortho* condensés ont été obtenus.

Une étude RMN ^1H et ^{13}C a permis de mettre en évidence les interactions stériques existantes entre le cycle pyrylium et le cycle benzénique complexé lorsque l'un ou l'autre sont substitués en position β ou en position *ortho*, par un groupement méthyle. Dans ces cas les données RMN montrent que l'empêchement à la conjugaison comme l'effet donneur d'électron du groupement $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Finalement nous avons par quelques exemples, montré l'accès aisé à de nouveaux complexes du benzène chrometricarbyone en séries cyclique et acyclique à partir de deux sels complexés.

4. Partie expérimentale

Tous les produits décrits ici ont été caractérisés par leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C réalisés avec un spectro-

graphe Hitachi R 1 200 ou avec un spectrographe Brucker en solution dans l'acétone d_6 ou CDCl_3 , par leurs spectres infrarouge réalisés avec un spectromètre IR PerKin-Elmer 1 320, et par leurs spectres de masse réalisés au Centre de Mesures Physiques de l'Université de RENNES. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil Tottoli (Buchi 150).

4.1. Modes opératoires

4.1.1. Préparation des sels de pyrylium γ -benchrotréniques: agent acylant $\text{ZnCl}_2\text{-Ac}_2\text{O}$

Dans un tube de Schlenk maintenu sous azote, on dissout 0.5 g d'éthylénique complexé dans 200 ml d'anhydride acétique préalablement désaéré. A la solution, on ajoute sous agitation par fractions un large excès de ZnCl_2 (6 à 10 g selon l'éthylénique). Le milieu réactionnel passe du jaune au bleu rapidement. La réaction, suivie par C.C.M., est arrêtée à la disparition du produit de départ. On verse alors le contenu du réacteur sur de la glace pilée. La phase aqueuse est extraite à l'éther puis traitée par 2 g de NH_4PF_6 . Le sel de pyrylium précipite immédiatement ou après quelques minutes d'agitation. Il est abondamment lavé à l'éther puis séché. La phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer l'anhydride acétique, puis est neutralisée par une solution de soude. Après chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant éther-éther de pétrole) la dicétone éthylénique ou (et), la cétone α, β -éthylénique sont récupérées.

A partir de 0.500 g de **1b** (1.76×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.260 g du sel **2b** (poudre bleu-violet), 0.035 g de l' α -énone **4b** et 0.100 g de la dicétone éthylénique **3b**.

A partir de 0.500 g de **1c** (1.61×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.295 g de **2c** (poudre bleu-violet) et 0.095 g de **3c**.

4.1.2. Préparation des sels de pyrylium γ -benchrotréniques: agent acylant $\text{BF}_3\text{-Ac}_2\text{O}$

Dans un tube de Schlenk maintenu sous azote, on dissout dans le minimum d'anhydride acétique désaéré 0.5 g d'éthylénique complexé. La température est maintenue à 0°C en plongeant le réacteur dans un mélange glace/eau. $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ est alors ajouté en excès (2 mol $\text{BF}_3/1$ mol éthylénique). La solution devient immédiatement bleue. Après l'addition on revient à température ambiante. La réaction suivie par C.C.M. est arrêtée à la disparition du produit de départ. On verse le contenu du réacteur sur de la glace pilée. Extraite à l'éther, la phase aqueuse est ensuite traitée par 2 g de NH_4PF_6 . Le sel de pyrylium précipite. Filtré, il est abondamment lavé à l'éther. La phase étherée neutralisée puis séchée est chromatographiée.

A partir de 0.500 g de **1d** (1.86×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.110 g du sel **2d** (poudre rouge sombre),

0.058 g de l' α -énone **4d** et 0.020 g de la dicétone éthylénique **3d**.

A partir de 0.500 g de **1e** (1.86×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.330 g du sel **2e** (poudre rouge sombre).

A partir de 0.500 g de **1f** (1.76×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.130 g du sel **2f** (poudre rouge sombre).

A partir de 0.500 g de **1g** (1.88×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.135 g du sel **2g** (poudre bleu-violet), 0.140 g de l' α -énone **4g** et 0.310 g de la dicétone éthylénique **5** (poudre violette).

A partir de 0.500 g de **1h** (1.78×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.660 g du sel **2h** (poudre bleu-violet).

A partir de 0.500 g de **1i** (1.70×10^{-3} mol) nous avons obtenu 0.260 g du sel **2i** (poudre rouge sombre).

4.1.3. Cyclisation de la dicétone éthylénique **3b** (Schema 1)

Dans un tube de Schlenk contenant 50 ml d'éther sec et désaéré on dissout 0.150 g (4×10^{-4} mol) de la dicétone éthylénique **3b**. On abaisse la température à 0°C par l'utilisation d'un mélange glace/eau. On ajoute goutte à goutte un excès de $\text{HBF}_4 - \text{OEt}_2$ (0.1 cm³). Le sel de pyrylium précipite immédiatement. La solution est amenée à température ambiante et abandonnée sous agitation quelques minutes. Le sel est ensuite filtré et lavé abondamment à l'éther de façon à éliminer la dicétone éthylénique non cyclisée. On obtient 0.125 g du sel **3b** (contre-anion BF_4^-) (Rdt 70%).

4.1.4. Préparation des sels de pyridinium **6**, **10** et **10'** (Schema 4)

Dans un tube de Schlenk, on dissout dans 20 ml de méthanol 0.500 g du sel de pyrylium **2a** (1.01×10^{-3} mol). On ajoute alors sous agitation, l'aniline jusqu'à la disparition de la coloration bleue. Le sel de pyridinium **6** est précipité par ajout d'éther. On récupère 0.540 g du sel **6** (Rdt 93%).

Le même mode opératoire est utilisé pour former le sel **10** 0.2 g du sel de pyrylium **2h** (4.05×10^{-4} mol) donne 0.203 g du sel de pyridinium **10** (Rdt 88%).

De même 0.190 g du sel **2g** donne 0.177 g du sel de pyridinium **10'** (Rdt 80%).

4.1.5. Préparation des pyridines **7** et **11** (Schéma 4)

0.500 g du sel de pyrylium **2a** sont dissous dans 20 ml d'acétone. On ajoute sous agitation une solution d'ammoniaque à 30% jusqu'à disparition de la coloration bleue. La solution est diluée à l'eau, extraite à l'éther et séchée sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, on purifie la 2,6-diméthyl-4-benzène chrométricarbonyl pyridine **7** par chromatographie sur plaques de gel de silice (solvant éther-éther de pétrole) (0.300 g, Rdt 90%).

Le même mode opératoire est appliqué pour former la pyridine **11**. 0.500 g du sel **2h** donne 0.310 g de la pyridine **11** (Rdt 88%).

4.1.6. Préparation de la dicétone éthylénique **3a** (Schéma 4)

0.500 g du sel de pyrylium **2a** (1.01×10^{-3} mol) sont dissous dans 20 ml d'un mélange d'acétone-eau (90–10). Le carbonate de sodium est ajouté sous agitation jusqu'à disparition complète de la coloration bleue. La solution est diluée à l'eau puis extraite à l'éther. On sèche sur MgSO_4 et on évapore le solvant. Après purification par chromatographie sur plaques de gel de silice, on récupère 0.320 g de la dicétone éthylénique **3a** (solvant éther-éther de pétrole) (Rdt 90%).

4.1.7. Réaction du sel de pyrylium **2h** avec NaBH_4 (Schéma 4)

0.500 g du sel de pyrylium sont dissous dans 20 ml d'un mélange d'acétone-eau (90–10). On ajoute sous agitation un excès de borohydrure de sodium. La solution initialement bleue, vire au jaune. La solution est diluée à l'eau et extraite à l'éther. Après évaporation du solvant et purification par chromatographie sur plaques de gel de silice, on isole 0.290 g d'un mélange des pyranes isomères **9** et **9'** (solvant éther-éther de pétrole) (Rdt 82%).

4.1.8. Formation du phénol **12** à partir du sel **2h** (Schéma 4)

Dans un réacteur contenant 40 ml d'acétone on ajoute sous agitation 1.000 g (2.02×10^{-3} mol) de sel de pyrylium. On additionne 10 ml d'eau. On ajoute alors du carbonate de potassium. La solution initialement bleu-violet vire au rouge. On extrait la pseudo base du sel à l'éther. Après distillation de l'éther, le résidu solide est dissous dans 10–20 ml de THF. A 0°C, on introduit sous agitation 0.500 g (1.38×10^{-3} mol) de tBuOK . On revient à la température ambiante. La réaction est suivie par C.C.M. Après hydrolyse, la solution est extraite à l'éther. On purifie le phénol **12** par chromatographie sur plaques de gel de silice (solvant éther-éther de pétrole). On récupère 0.416 g de phénol **12** (Rdt 59%).

4.1.9. Formation des azulènes **8** et **13** (Schéma 4)

Dans un réacteur maintenu sous azote et à 0°C, contenant 20 ml de T.H.F., on introduit sous agitation 0.500 g (1.01×10^{-3} mol) du sel de pyrylium **2a**. On ajoute, alors lentement 3 ml d'une solution 2 M de cyclopentadiényle de sodium dans le T.H.F. (6×10^{-3} mol). On revient à température ambiante. Après hydrolyse, extraction à l'éther et chromatographie sur plaques de gel de silice, on récupère 170 mg d'azulène **8** (solvant éther-éther de pétrole) (Rdt 47%).

Le même mode opératoire est appliqué pour obtenir l'azulène **13**. 0.500 g du sel **2h** donne 0.193 g de l'azulène **13** (Rdt 43%).

4.2. Caractéristiques des produits

Sel 2b (contre anion PF_6^-) IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1990, 1930, 1890; $\nu C=O$ pyrylium: 1645. RMN 1H δ (ppm): 2.96 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 3.98 (s, 3H, OCH_3); 5.86–6.97 (AB, 4H, $^3J = 7.2$ Hz, Ph); 8.32 (s, 2H, $C\beta H$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 351 (C^+ , 100%); 295 ($C^+ - 2CO$, 35%); 267 ($C^+ - 3CO$). Masse théorique: 351.0325; Masse trouvée: 351.0819. point de fusion: 159°C. **Sel 2b** (contre anion BF_4^-) IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1990, 1930, 1890; $\nu C=O$ pyrylium: 1645. RMN 1H δ (ppm): 2.93 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 3.95 (s, 3H, OCH_3); 5.81–6.96 (AB, 4H, $^3J = 6.9$ Hz, Ph); 8.30 (s, 2H, $C\beta H$). Point de fusion: 148°C. **Sel 2c** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1975, 1900 (large); $\nu C=O$ pyrylium: 1630. RMN 1H δ (ppm): 1.42 (s, 9H, tBu); 2.98 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 6.025–6.75 (AB, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, cycle aromatique complexé); 8.37 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 21.676 ($C\alpha CH_3$); 35.386 ($C(CH_3)_3$); 90.878, 91.157, 96.120 (Ph); 117.161 ($C\beta$); 165.471 (C_γ); 178.753 (C_α); 232.072 ($C\equiv O$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 377.1 (C^+ , 84%); 349.1 ($C^+ - CO$, 21%); 321.1 ($C^+ - 2CO$, 61%); 293.1 ($C^+ - 3CO$, 40%); 241.1 ($C^+ - C_r(CO_3)$, 100%). Masse théorique: 377.084; Masse trouvée: 377.090. Point de fusion: > 250°C. **Sel 2d** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1975, 1925, 1870; $\nu C=O$ pyrylium: 1635. RMN 1H δ (ppm): 2.46 (s, 3H, $PhCH_3$); 3.07 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 5.69 (m, 2H, $H_p H_m'$); 6.15 (t, 1H, $^3J = 6.4$ Hz, H_m); 6.29 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz, H_o'); 8.22 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 20.436 (s, $PhCH_3$); 21.813 (s, $C\alpha CH_3$); 90.361, 93.700, 98.500, 99.856, 101.475, 110.011 (Ph); 123.742 ($C\beta$); 168.704 (C_γ); 179.862 (C_α); 232.271 ($C\equiv O$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 335.1 (C^+ , 100%); 279.1 ($C^+ - 1CO$, 13%); 251.1 ($C^+ - 3CO$, 8.7%); 199.2 ($C^+ - Cr(CO)_3$, 83%). Masse théorique: 335.03754; Masse trouvée: 335.03773. Point de fusion: 159°C. **Sel non complexé correspondant à 2d** RMN 1H δ (ppm): 2.46 (s, 3H, $PhCH_3$); 3.07 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 7.52 (m, 2H, Ph); 7.58 (m, 2H, Ph); 8.27 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 20.342 (CH_3); 21.667 (CH_3); 123.261 ($C\beta$); 127.925, 130.988, 132.887, 133.402, 135.405, 137.892 (Ph); 170.725 (C_γ); 179.701 (C_α). **Sel 2e** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1985, 1920, (1900 ep), $\nu C=O$ pyrylium: 1630. RMN 1H δ (ppm): 2.70 (s, 3H, $CH_3C\beta$); 3.04 (s, 3H, CH_3C_α); 3.09 (s, 3H, CH_3C_α); 5.87 (d, 1H, $J = 6.8$ Hz); 6.10 (d, 1H, $J = 6.8$ Hz, Hp); 6.23 (d, 1H, $J = 6.8$ Hz, Ho); 8.06 (s, 1H, $C_\beta H$). RMN ^{13}C δ (ppm): 15.675 ($CH_3C\beta$); 21.248 (CH_3C_α); 21.056 (CH_3C_α); 91.960, 97.328, 97.625, 101.955 (Ph); 124.322 ($C\beta H$); 131.797 ($C\beta CH_3$); 166.146 (C_γ); 176.159 ($C_\alpha CH_3$); 180.161 ($C\alpha' CH_3$); 232.089 ($C\equiv O$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 335.1 (C^+ , 55%); 279.1 ($C^+ - 1CO$, 15%); 251.1 ($C^+ - 3CO$,

13%); 199.1 ($C^+ - Cr(CO)_3$, 100%). Masse théorique: 335.03754; Masse trouvée: 335.03842. Point de fusion: 153°C (décomposition). **Sel non complexé correspondant à 2e** RMN 1H δ (ppm): 2.94 (s, 3H, $C\beta CH_3$); 3.03 (s, 3H, $C\alpha CH_3$); 3.09 (s, 3H, $C\alpha CH_3$); 7.70 (s, 5H, Ph); 8.13 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 15.447 ($C\beta CH_3$); 21.024 ($C\alpha CH_3$); 21.057 ($C\alpha CH_3$); 123.835 ($C\beta' H$); 129.849, 130.187 (Ph); 130.989 ($C\beta CH_3$); 132.783, 135.669 (Ph); 169.497 (C_γ); 176.350 ($C\alpha CH_3$); 179.829 ($C\alpha' CH_3$). **Sel 2f** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1980, 1920; $\nu C=O$ pyrylium: 1630. RMN 1H δ (ppm): 2.90 (s, 6H, $C\alpha CH_3$); 4.035 (s, 3H, OCH_3); 5.52 (t, 1H, $^3J = 5.9$ Hz, Hm'); 5.86 (d, 1H, $^3J = 7$ Hz, Hm); 6.47 (t, 1H, $^3J = 5.9$ Hz, Hp); 6.74 (d, 1H, $^3J = 6$ Hz, Ho'); 8.37 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 21.709 ($C\alpha CH_3$); 57.564 (OCH_3); 76.074, 85.656, 87.378, 98.365, 98.454, 113.941 (Ph); 120.463 ($C\beta$); 165.263 (C_γ); 178.291 (C_α); 232.291 ($C\equiv O$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 351.0 (C^+ , 100%); 295.0 ($C^+ - 2CO$, 6%); 267.0 ($C^+ - 3CO$, 14%). Masse théorique: 351.0325; Masse trouvée: 351.0329. Point de fusion: 183°C. **Sel non complexé correspondant à 2f** RMN 1H δ (ppm): 3.02 (s, 6H, CH_3); 4.03 (s, 3H, OCH_3); 7.25 (t, 1H, Ph); 7.37 (d, 1H, Ph); 7.77 (t, 1H, Ph); 7.90 (d, 1H, Ph); 8.48 (s, 2H, $HC\beta$). RMN ^{13}C δ (ppm): 21.606 (CH_3); 56.735 (OCH_3); 121.645 ($C\beta$); 122.751, 132.812, 135.002, 137.644, 145.952, 150.000 (Ph); 166.734 (C_γ); 178.623 (C_α). **Sel 2g** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1980, 1920, 1900; $\nu C=O$ pyrylium: 1640. RMN 1H δ (ppm): 3.01 (s, 6H, CH_3C_α); 4.49 (d, 2H, $^2J = 9$ Hz); 5.87 (t, 1H, $^3J = 6$ Hz, Ph); 6.38 (m, 2H, Ph); 6.97 (d, 1H, $^3J = 6$ Hz, Ph); 8.39 (s, 1H, $C_\beta H$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 333 (C^+ , 100%); 277 ($C^+ - 2CO$, 14%); 249 ($C^+ - 3CO$, 7%); 197 ($C^+ - Cr(CO)_3$, 88%). Masse théorique: 333.0218; Masse trouvée: 333.0210. Point de fusion: 188°C. **Sel 2i** + IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1960, 1920, 1880; $\nu C=O$ pyrylium: 1625. RMN 1H δ (ppm): 2.51 (m, 2H, CH_2CH_2); 2.78 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2$); 3.08 (s, 6H, CH_3C_α); 5.84 (m, 2H, Ph); 6.12 (d, 1H, Ph); 6.42 (m, 1H, Ph); 7.98 (s, 1H, $C_\beta H$). Spectrométrie de masse (F.A.B.+) m/z (intensité relative %): 361 (C^+ , 82%); 305 ($C^+ - 2CO$, 15%); 277 ($C^+ - 3CO$, 8%); 225 ($C^+ - Cr(CO)_3$, 100%). Masse théorique: 361.0532; Masse trouvée: 361.0531. Point de fusion: 185°C. **Dicétone 3a** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1960, 1905, 1870; $\nu C=O$: 1715, 1680. RMN 1H δ (ppm): 2.23 (s, 3H $COCH_3$); 2.33 (s, 3H, $COCH_3$); 3.90 (s, 2H, CH_2); 5.77–5.16 (m, 5H, Ph); 6.63 (s, 1H, $CH=$). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 338 (M^+ , 1%); 254 ($M^+ - 3CO$, 87%); 52 (Cr^+ , 100%); 28 (CO^+ , 37%). Masse théorique: 338.0246; Masse trouvée: 338.0238. Point de fusion: 120°C. **Dicétone 3b** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1960, 1890 (large); $\nu C=O$: 1720, 1680. RMN 1H δ (ppm): 2.30 (s, 3H, CH_2COCH_3); 2.38 (s, 3H, $COCH_3$);

3.70 (s, 3H, OCH₃); 3.91 (s, 2H, CH₂COCH₃); 5.16–5.74 (AB, 4H, ³J = 6.9 Hz, Ph); 6.62 (s, 1H, H-C=). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 284 (M⁺-3CO, 2.5%); 266 (M⁺-H₂O-3CO, 0.75%); 43 (CH₃CO⁺, 100%); 28 (CO⁺, 85%); 18 (H₂O, 32%). Masse théorique (3b-3CO): 284.05045; Masse trouvée: 284.0491. Point de fusion: 71°C. *Dicétone 3c* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1960, 1890 (large); νC=O: 1720, 1680. RMN ¹H δ (ppm): 1.31 (s, 9H, tBu); 2.28 (s, 3H, CH₂COCH₃); 2.86 (s, 3H, COCH₃); 3.92 (s, 2H, CH₂COCH₃); 5.09 (s, 4H, Ph); 6.67 (s, 1H, H-C=). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 339 (M⁺, 1%); 376 (M⁺-H₂O, 7%); 338 (M⁺-2CO, 7%); 310 (M⁺-3CO, 68%); 292 (M⁺-HO-3CO, 39%); 52 (Cr⁺, 56); 28 (CO⁺, 100%). Masse théorique: 394.08723; Masse trouvée: 391.0874. Point de fusion: 121°C. *Cétone α-β éthylénique 4d* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1955, 1890, 1870; νC=O: 1680. RMN ¹H δ (ppm): 2.17 (s, 3H, COCH₃); 2.29 (s, 3H, C=C-CH₃); 2.36 (s, 3H, PhCH₃); 5.05–5.55 (m, 5H, Ph); 6.41 (s, 1H, H-C=). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 310 (M⁺, 15.7%); 282 (M⁺-CO, 1.5%); 254 (M⁺-2CO, 3.9%); 226 (M⁺-3CO, 100%); 52 (Cr⁺, 95.2%). Masse théorique: 310.02971; Masse trouvée: 310.0300. Point de fusion: 91°C. *cétone α-β éthylénique 4b* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1955, 1890, 1870; νC=O: 1680. RMN ¹H δ (ppm): 2.19 (s, 3H, COCH₃); 2.38 (s, 3H, C=C-CH₃); 3.78 (s, 3H, OCH₃); 5.17–5.82 (AB, 4H, ³J = 6.8 Hz, Ph); 6.56 (s, 1H, H-C=). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 326 (M⁺, 4.4%); 270 (M⁺-2CO, 0.75%); 242 (M⁺-3CO, 16.6%); 190 (M⁺-Cr(CO)₃, 51.3%); 175 (M⁺-[Cr(CO)₃-CH₃], 100%). Masse théorique: 326.02463; Masse trouvée: 326.0237. Point de fusion: 82°C. *cétone α-β éthylénique 4a* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1960, 1880; νC=O: 1680. RMN ¹H δ (ppm): 2.37 (s, 3H, CH₃); 2.45 (s, 3H, COCH₃); 5.23–6.03 (m, 5H, Ph); 6.70 (s, 1H, H-C=). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): (M⁺, 3%); 212 (M⁺-3CO, 17%); 52 (Cr⁺, 20%) 43 (COCH₃⁺, 100%). Masse théorique: 296.0141; Masse trouvée: 296.0148. Point de fusion: 60°C. *cétone α-β éthylénique 4g* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O 1965, 1870; νC=O: 1650. RMN ¹H δ (ppm): 2.43 (s, 6H, CH₃ + COCH₃); 3.80 (m, 2H, CH₂); 5.13–6.00 (m, 4H, Ph). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 308 (M⁺, 29%); 224 (M⁺-3CO, 100%); 52 (Cr⁺, 66%); 28 (CO⁺, 33%). Masse théorique: 308.0140; Masse trouvée: 308.0130. Point de fusion: 138°C. *β-dicétone éthylénique 5 (forme énolique chélatée)* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1980, 1930; νC=O (système chélaté): 1632. RMN ¹H δ (ppm): 2.36, (s, 3H, C-CH₃); 2.52 (d.d, 3H, J = 1.8 Hz, CH₃); 3.73–3.77 (AB, 2HCH₂ cycle); 5.24 (t, 1H, H, Ph); 5.60 (t, 1H, Ph); 5.73 (d, 1H, Ph); 5.92 (d, 1H, Ph); 6.02 (s, 1H, C-H-CO); 15.82 (s, 1H, O-H). RMN ¹³C δ (ppm): 13.89 (CH₃); 24.55 (CO-CH₃); 38.90 (CH₂); 90.37, 91.53, 91.76, 96.19 (C

Ph); 101.24 (=CH-COCH₃); 111.83; 116.72 (C Ph); 132.89 (=C-CO-H); 158.57, (-C(CH₃)=); 176.77 (-COH); 193.59 (COCH₃); 233.75 (C=O). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 350 (M⁺, 1.73%), 294 (M⁺-2CO, 1.80%); 266 M⁺-3CO, 5.83%); 214 (M⁺-Cr(CO)₃, 17.04%); 85 C(OH)=CH-COCH₃⁺, 31.20%); 52 (Cr⁺, 69.84%); 43 (COCH₃⁺, 61.61%); 28 (CO⁺, 100%). Masse théorique: 350.02463; Masse trouvée: 350.0229. Point de fusion: 130°C. *Sel de pyridinium 6* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1975, 1920, 1875; νC=N: 1635. RMN ¹H δ (ppm): 2.60 (s, 6H, CH₃); 6.00 (m, 3H, Ph); 6.72 (m, 2H, Ph); 7.81 (m, 5H, Ph); 8.44 (s, 2H, H cycle pyridinium). Spectrométrie de masse (F.A.B. +) *m/z* (intensité relative %): 396 (C⁺, 47%); 368 (C⁺-ICO, 1.3%); 340 (C⁺-2CO, 6%); 260 (C⁺-Cr(CO)₃, 100%). Masse théorique: 396.0592; Masse trouvée: 396.0699. Point de fusion: 216°C (décomposition). *Sel de pyridinium 10* IR (KBr) (cm⁻¹): νC≡O: 1970, 1910, 1885. RMN δ (ppm): 2.52 (s, 6H, CH₃); 3.10 (m, 4H, CH₂); 6.8 (d, 1H, Ph complexé); 6.3 (m, 3H, Ph complexé); 7.81 (m, 5H, Ph); 8.49 (s, 1H, H cycle pyridinium). Spectrométrie de masse *m/z* (intensité relative %): 421 (M⁺, 0.4%); 337 (M⁺-3CO, 5.5%); 285 (M⁺-Cr(CO)₃, 17%); 93 (C₆H₇N⁺, 100%);

Tableau 5
Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Chemical formula	O ₂ H ₁₀ O ₃ Cr
fw	449.4
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /a
Z	4
a, Å	16.454(2)
b, Å	8.018(5)
c, Å	13.429(5)
β, deg	107.16(5)
V, Å ³	1693
F(000)	736
ρ (calc), g cm ⁻³	1.44
μ (Mo Kα) cm ⁻¹	6.74
Crystal size, mm	0.24 × 0.37 × 0.54
Diffractometer	CAD4
Monochromator	Graphite
Radiation	Mo Kα (0.71070)
Temperature °C	20
Scan type	ω/2θ
Scan range θ, deg	0.8 + 0.34 tan θ
2θ range, deg	4–50
Reflection collected	2979
Reflection used (criteria)	1966 (I > 3 σ(I))
R	0.052
R _w ^a	0.056
Absorption correction ^b	min. 0.72, max. 1.31
Secondary extension	no
Weighting scheme	unit weights
rms (shift/e.s.d) (last Ref.)	0.22
l.s. parameters	276

^aR_w = [Σ_iW_i(F_o - F_c)²/Σ_iW_iF_o²]^{1/2}.

^bDifabs: N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. A, 39 (1983) 159.

Tableau 6
Facteurs d'agitation thermique anisotropiques pour $C_{21}H_{10}O_3Cr$

Atom	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
Cr(1)	0.0303(4)	0.0269(4)	0.0279(4)	0.0004(4)	0.0099(3)	-0.0017(4)
O(1)	0.072(3)	0.032(3)	0.083(4)	0.004(3)	0.010(3)	-0.001(3)
O(2)	0.047(3)	0.103(4)	0.080(4)	-0.019(3)	0.038(3)	-0.024(3)
O(3)	0.069(3)	0.102(4)	0.032(3)	-0.008(3)	0.006(2)	-0.007(3)
C(1)	0.054(4)	0.063(5)	0.053(4)	-0.009(4)	0.026(3)	-0.006(4)
C(2)	0.075(5)	0.071(5)	0.036(4)	-0.010(4)	0.024(3)	-0.017(4)
C(3)	0.054(4)	0.051(4)	0.041(4)	-0.007(3)	0.009(3)	-0.013(3)
C(4)	0.043(3)	0.029(3)	0.033(3)	-0.000(3)	0.003(3)	-0.007(3)
C(5)	0.029(3)	0.033(3)	0.043(3)	-0.006(3)	0.008(3)	-0.002(3)
C(6)	0.032(3)	0.028(3)	0.030(3)	-0.003(2)	0.009(2)	-0.002(2)
C(7)	0.032(3)	0.035(3)	0.032(3)	-0.001(3)	0.004(2)	-0.000(3)
C(8)	0.031(3)	0.038(3)	0.046(3)	0.000(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C(9)	0.038(3)	0.034(3)	0.036(3)	-0.001(3)	0.012(3)	-0.007(3)
C(10)	0.044(3)	0.032(3)	0.035(3)	-0.005(3)	0.011(3)	-0.011(3)
C(11)	0.046(4)	0.052(4)	0.050(4)	0.005(3)	0.002(3)	0.002(3)
C(12)	0.045(4)	0.074(5)	0.065(5)	0.005(4)	0.014(4)	0.002(4)
C(13)	0.022(3)	0.031(3)	0.032(3)	0.002(2)	0.002(2)	-0.000(2)
C(14)	0.043(3)	0.023(3)	0.048(4)	-0.007(3)	0.021(3)	-0.006(2)
C(15)	0.049(4)	0.030(3)	0.045(4)	0.004(3)	0.015(3)	-0.012(3)
C(16)	0.046(4)	0.049(4)	0.048(4)	-0.005(3)	0.024(3)	-0.013(3)
C(17)	0.034(3)	0.044(3)	0.062(4)	-0.015(4)	0.022(3)	-0.001(3)
C(18)	0.028(3)	0.047(3)	0.038(3)	-0.010(3)	0.003(2)	-0.001(3)
C(19)	0.037(3)	0.041(4)	0.036(3)	0.002(3)	0.001(3)	-0.002(3)
C(20)	0.042(3)	0.039(3)	0.037(3)	-0.005(3)	0.010(3)	-0.010(3)
C(21)	0.034(3)	0.043(4)	0.049(4)	-0.004(3)	0.016(3)	-0.003(3)

28 (CO^+ , 34%); * M^+ correspond à la masse de **10-HPF₆**. Masse théorique (**10-HPF₆**): 421.07700; Masse trouvée: 421.0773. Point de fusion: 208°C (décomposition). *Sel de pyridinium 10'* IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1980, 1950, 1920. RMN δ (ppm): 2.55 (s, 6H, CH_3); 4.45 (s, 1H, $CHCH_2$); 4.40; (s, 1H, $CHCH_2$); 6.85 (d, 1H, Ph complexé); 5.75 (t, 1H, Ph complexé); 6.25 (m, 2H, Ph complexé); 7.70 (m, 5H, Ph); 8.43 (s, 1H, H cycle pyridinium). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 407 (M^{+*} , 0.5%); 323 (M^+-3CO , 2%); 271 ($M^+-Cr(CO)_3$, 33%); 28 (CO^+ , 100%); * M^+ correspond à la masse du sel **10'-HPF₆**. Masse théorique (**10'-HPF₆**): 407.06135; Masse trouvée: 407.0620. Point de fusion: 208°C (décomposition). *Pyridine 7* IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1960, 1895, 1870; $\nu C=N$: 1605. RMN δ (ppm): 2.50 (s, 6H, CH_3); 5.92 – 5.60 (m, 3H, Ph); 6.30 – 6.00 (m, 2H, Ph); 7.30 (s, 2H, H pyridine). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 319 (M^+ , 13%); 261 (M^+-3CO , 100%); 52 (Cr^+ , 37%); 28 (CO^+ , 11%). Masse théorique: 319.0300; Masse trouvée: 319.0284. Point de fusion: 126°C. *Pyridine 11* IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1975, 1960; $\nu C=N$: 1590. RMN δ (ppm): 2.57 (s, 6H, CH_3); 2.83 (m, 4H, CH_2); 5.47 (m, 3H, Ph); 7.23 (s, 1H, H pyridine). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 345 (M^+ , 5%); 261 (M^+-3CO , 57%); 209 ($M^+-Cr(CO)_3$, 100%); 52 (Cr^+ , 24%); 28 (CO^+ , 12%). Masse théorique: 345.0457; Masse trouvée 345.0454. Point de fusion: 170°C. *Pyranes 9 et 9'* IR

(KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1950, 1865. RMN δ (ppm): 1.34 (d, 3H, $CH-CH_3$ 1 isomère); 1.35 (d, 3H, $CH-CH_3$ 1 isomère); 1.88 (s, 3H, $=C-CH_3$ 2 isomères); 2.15 – 2.07 (m, 1H, CH cycle saturé); 2.47 – 2.35 (m, 1H, CH cycle saturé); 2.74 – 2.57 (m, 2H, CH cycle saturé); 4.81 – 4.72 (2q imbriqués, 2H, $H-C-CH_3$ 2 isomères); 5.22 (q, 1H, $CH=$ 1 isomère); 5.23 (s, 1H, $CH=$ 1 isomère); 5.23 – 5.15 (m, 1H, Ph); 5.43 – 5.30 (m, 3H, Ph). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 348 (M^+ , 34%); 264 (M^+-3CO , 72%); 52 (Cr^+ , 100%); 28 (CO^+ , 97%). Masse théorique: 348.0453; Masse trouvée: 348.0456. *Phénol 12* IR KBr (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1950, 1870, 1850; $\nu =OH$: 3570. RMN δ (ppm): 2.28 (s, 4H, CH_2); 2.68 (s, 3H, CH_3); 5.10 (s, 1H, OH); 6.20 (d, 1H, Ph); 5.65 (m, 3H, Ph); 6.82 (s, 1H, H phénol); 7.12 (s, 1H, H phénol). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 346 (M^+ , 21.5%); 290 (M^+-2CO , 19%); 262 (M^+-3CO , 100%); 210 ($M^+-Cr(CO)_3$, 65%); 52 (Cr^+ , 29%); 28 (CO^+ , 78%). Masse théorique: 346.029; Masse trouvée: 346.0283. Point de fusion: 168°C. *Azulène 8* IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu C\equiv O$: 1950, 1900, 1881, 1860. RMN δ (ppm): 2.98 (s, 6H, CH_3); 5.49 (m, 3H, H Ph); 7.28 (s, 2H, H cycle à 7 atomes de carbone); 7.47 (d, 2H, H cycle à 5 atomes de carbone); 7.80 (t, 1H, H cycle à cinq atomes de carbone). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 368 (M^+ , 22%); 312 (M^+-2CO , 13%); 284 (M^+-3CO , 100%); 232 ($M^+-Cr(CO)_3$, 77%); 52 (Cr^+ , 75%); 28 (CO^+ , 68%). Masse théorique: 368.0504; Masse trouvée:

368.0501. Point de fusion: 154°C. Azulène **13** IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$: 1960, 1910, 1865. RMN ^1H δ (ppm): 2.93 (s, 3H, CH_3); 2.96 (s, 3H, CH_3); 3.07–3.24 (m, 2H, H cycle à 6 atomes de carbone); 3.51 – 3.32 (m, 2H, H cycle à 6 atomes de carbone); 5.73 (t, 1H, Ph); 5.81 (t, 1H, Ph); 5.86 (d, 1H, Ph); 6.28 (1H, Ph); 7.36 (d, 1H, cycle à 5 atomes de carbone); 7.57 (d, 1H, cycle à 5 atomes de carbone); 7.71 (s + t, 3H, H cycle à 5 atomes de carbone + H cycle à 7 atomes de carbone). Spectrométrie de masse m/z (intensité relative %): 394 (M^+ , 24%); 338 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 5%); 310 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 100%); 258 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$, 45 %); 52 (Cr^+ , 61%); 28 (CO^+ , 42%). Masse théorique: 394.0661; Masse trouvée: 394.0646. Point de fusion: 187°C.

4.2.1. Détermination structurale par diffraction aux rayons X de l'azulène chrometricarbone **8**

Un monocristal de couleur gris vert a été analysé par diffraction X à température ambiante.⁶ Les principales données cristallographiques ainsi que les paramètres définissant les conditions d'enregistrement sont regroupés dans le Tableau 5 et les facteurs d'agitation thermiques anisotropiques au Tableau 6. La structure a été résolue par la méthode de Patterson en utilisant le programme CRYSTALS [21].

References

- [1] G.A. Olah, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.* 12 (1973) 173.
 [2] A.T. Balaban, G.W. Fischer, A. Dinculescu, A.V. Koblik, G.N.

- Dorofeenko, V.V. Mezheritskii, W. Schroth, 1982. Pyrylium salts: syntheses, reactions, and physical properties, in: A.R. Katritzky (Ed.), *Advances in Heterocyclic Chemistry, Suppl. 2*, Academic Press, New York.
 [3] A.G. Milaev, O.Yu. Okhlobystin, *Khim. Geterosikl. Soedin.* (1985) 593.
 [4] G.N. Dorofeenko, V.V. Krasnikov, *Zh. Org. Khim.* 8 (1972) 2620.
 [5] V.V. Krasnikov, G.N. Dorofeenko, *Khim. Geterosikl. Soedin* (1979) 21.
 [6] G.N. Dorofeenko, V.V. Krasnikov, G.A.I. Pyshev, *Khim. Geterosikl. Soedin.* (1977) 599.
 [7] L.Yu. Ukhin, A.I. Pyshev, V.V. Krasnikov, *Zh.I. Orlova, G.N. Dorofeenko, Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 234 (1977) 1351.
 [8] K.L. Malisza, S. Top, J. Vaissennan, B. Caro, M.C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, J.Y. Saillard, S. Triki, S. Kahlal, J.F. Britten, M.J. McGlinchey, G. Jaouen, *Organometallics* 14 (1995) 5273–5280.
 [9] M. Salmain, K.L. Malisza, S. Top, G. Jaouen, M.C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, B. Caro, *Bioconjugate Chem.* 5 (1994) 655.
 [10] B. Caro, M.C. Sénéchal-Tocquer, D. Sénéchal, P. Marrec, J.Y. Saillard, S. Triki, S. Kahlal, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 7259, Note préliminaire.
 [11] H.G. Rajoharison, C. Roussel, *Nouveau J. Chim.* 9 (1985) 681, et références citées.
 [12] P.F.G. Praill, A.L. Whitear, *J. Chem. Soc.* (1961) 3573.
 [13] A.T. Balaban, C.D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.* (1960) 7.
 [14] A.T. Balaban, A. Bota, F. Chiraleu, E. Slicim, A. Hanes, C. Draghicie, *Rev. Roumaine Chim.* 22 (1977) 1003.
 [15] A.T. Balaban, C.D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.* (1961) 3553.
 [16] M. Frangopol, A. Genunche, P.T. Frangopol, A.T. Balaban, *Tetrahedron* 20 (1964) 1881.
 [17] M.C. Senechal-Tocquer, J.Y. Le Bihan, D. Gentric, D. Senechal, B. Caro, *J. Organomet. Chem.* 356 (1988) C5–C8.
 [18] P.A. Dowton, B.G. Sayer, M.J. McGlinchey, *Organometallics* 11 (1992) 3281, et références citées.
 [19] F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3001–3003.
 [20] R. Bolton, A.J. Pilgrim, *J. Chem. Soc. Comm.* (1991) 1745.
 [21] D.J. Watkin, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, *CRYSTALS Use Guide, Chemical Crystallography*. University of Oxford, England, 1985.

⁶ Structure réalisée par Jacqueline Vaisserman du Laboratoire de Chimie de Métaux de Transition, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France).