

Journal of Organometallic Chemistry, 72 (1974) 377–388
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METALLOCENES

XII. ACCES, PAR ECHANGES DE LIGANDS DANS LES DERIVES DU BENZENE CHROME TRICARBONYLE, A DES COMPLEXES ORGANO-METALLIQUES PRESENTANT UN CHROME ASYMETRIQUE*

G. JAOUEN et R. DABARD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 10 décembre 1973)

Summary

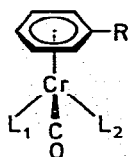
Organometallic derivatives with a chiral centre at chromium were synthesized. The effect of substitution of one carbonyl by different ligands, and the extension to the case of disubstituted derivatives is discussed.

Résumé

Synthèse de dérivés organométalliques à chiralité centrée sur un atome de chrome. Discussion de l'effet de la substitution d'un carbonyle par divers ligands, extension au cas des dérivés disubstitués.

Introduction

De nombreux composés optiquement actifs dérivés du benzène chrome tricarbonyle présentant une chiralité planaire ont été isolés [1–3]. La nature pseudo-tétrahédrique de ces complexes permet de prévoir l'existence de dérivés à chiralité centrée sur le chrome. D'ailleurs, Brunner [4] a montré récemment qu'il était possible de préparer des complexes ayant leur asymétrie centrée sur un atome de fer ou de manganèse. Par la suite, ces problèmes ont été étendus à d'autres exemples [5].



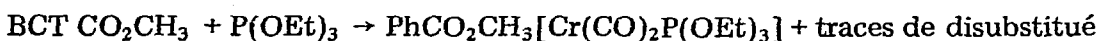
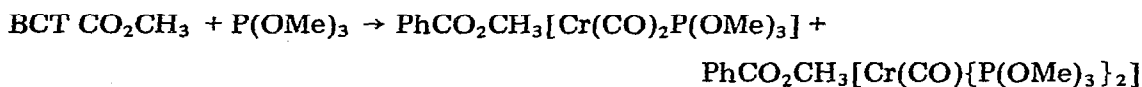
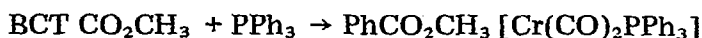
* Ce mémoire recouvre une partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, soutenue par G. Jaouen.

On remarque dans la formule qu'il suffit en principe, pour atteindre un complexe à chrome chiral au départ de dérivés du benzène chrome tricarbonyle, de substituer deux carbonyles du trépied par deux autres ligands différents. Le problème revient alors à un choix judicieux de ligands; les principales exigences sont d'obtenir une molécule non seulement suffisamment stable pour des études en solution mais encore aux liaisons suffisamment fortes pour éviter toute racémisation. Or la simple substitution d'un carbonyle par un autre ligand modifie profondément le complexe. Une meilleure compréhension de ce changement devient dès lors un préalable nécessaire à la préparation de complexes chiraux du chrome. Nous consignons ici quelques-uns de nos résultats en ce sens.

Résultats et discussion

Action de triphénylphosphine ou de triméthyl et triéthyl phosphites sous irradiation ultra-violette sur le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle

Il est connu, depuis les travaux de Strohmeier et coll. [6, 7] que par irradiation UV il est possible de substituer un ou plusieurs carbonyles par différents ligands dans divers complexes organométalliques carbonylés. Parmi les ligands à deux électrons couramment utilisés, la triphénylphosphine donne généralement les produits les plus stables. Aussi avons-nous d'abord étudié son action sur le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle (BCT)*. Nous y avons ajouté les triméthyl et triéthyl phosphites dont le caractère donneur global est moins accentué [8]:



On opère toujours avec un excès de dérivé phosphoré. Pour la triphénylphosphine, on s'arrête au complexe monosubstitué. Mais pour le triéthyl phosphite et surtout le triméthyl phosphite, on met en évidence des composés disubstitués. A ce jour, en série du benzène chrome tricarbonyle, seules des monosubstitutions avaient été réalisées. La raison du succès de la substitution d'un second carbonyle** provient à notre sens de l'emploi conjugué de BCT CO_2CH_3 comme substrat et de phosphite comme réactif. En effet, la présence d'un groupe attracteur sur le noyau augmente la rétrocoordination métal-cycle au détriment de celle $M \rightarrow \text{CO}$. Tandis que, après une monosubstitution, l'effet global donneur du phosphite à travers le métal n'est pas suffisant pour empêcher un second échange. Ces notions sont précisées plus loin.

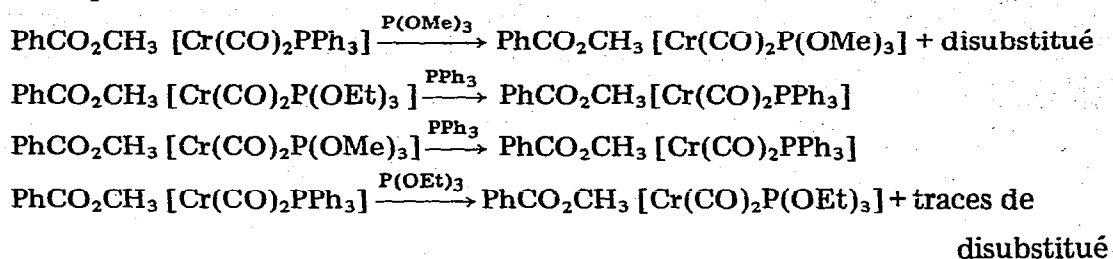
Un autre résultat inédit concerne, dans les complexes monosubstitués***,

* BCT désigne le groupe benzène chrome tricarbonyl substitué sur le cycle benzénique.

** L'accroissement en proportion du complexe disubstitué suit également la diminution de la taille du nouveau ligand. On sait que l'angle de cône du ligand est de $184^\circ \pm 2^\circ$ pour PPh_3 et de $107^\circ \pm 2^\circ$ pour $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ [8].

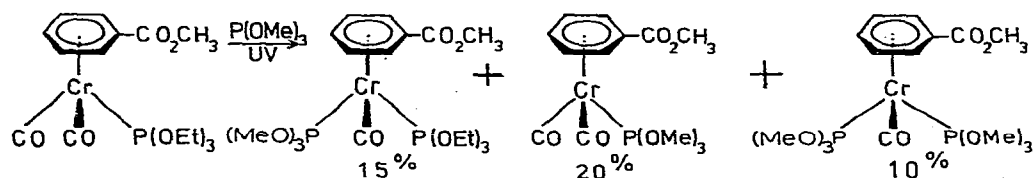
*** Les appellations "monosubstitué" ou "disubstitué" se réfèrent dans le cas présent, au remplacement d'un ou deux carbonyles.

le remplacement du premier ligand phosphoré par un excès d'un second. C'est ainsi que nous avons:



Bien plus, on peut atteindre les dérivés disubstitués dissymétriques selon le schéma 1. Malheureusement, tous les complexes disubstitués par deux phosphites sont instables et se détruisent, de par la faiblesse de la liaison Cr-P, lors des traitements.

SCHEMA 1



Conséquences du remplacement d'un carbonyle du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ par des ligands phosphorés

Une explication des résultats précédents peut être basée sur le fait que la substitution d'un groupe CO, qui est un fort attracteur π par une molécule de triphénylphosphine accroît la densité électronique sur l'atome de métal; ceci a pour effet de renforcer l'effet de retour $\text{M} \rightarrow \text{C}$ sur les carbonyles restants. Aussi les deux ligands CO résiduels sont-ils plus fortement liés et d'autant plus difficiles à déplacer. On s'arrête donc à une monosubstitution avec PPh_3 .

Par contre, $\text{P}(\text{OEt})_3$ et $\text{P}(\text{OMe})_3$ sont globalement moins donneurs que PPh_3 et l'effet de retour sur les autres ligands est par là-même diminué. On arrive ainsi à atteindre une disubstitution. Dans le cas présent [25] cette interprétation est en accord avec une estimation qualitative de la force de ces acides monosubstitués d'après la difficulté d'hydrolyse des esters méthyliques. Si on arrive à saponifier les benzoates de méthyle chrome dicarbonyle triéthyl phosphite et triméthyl phosphite à froid dans la potasse méthanolique en une heure, pour obtenir l'acide benzoïque chrome dicarbonyle triphényl phosphine, il est nécessaire de chauffer plusieurs heures. De plus les valeurs mesurées pour les pK_a de $\text{PhCO}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]$ (5.52), $\text{PhCO}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$ (5.62) et $\text{PhCO}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ (6.15) confirment que les effets électroniques se transmettent bien à travers le métal. Ce résultat est intéressant dans la mesure où il laisse espérer une diminution de la densité électronique sur le métal, donc un renforcement de la liaison $\sigma\text{-M-P}$, grâce à une compensation électronique par un groupe attracteur greffé sur le cycle aromatique.

Une meilleure évaluation des conséquences de la greffe d'un groupe

TABLEAU 1
FRÉQUENCES IR DES CARBONYLES EN cm^{-1} (SUSPENSION DANS LE NUJOL)

Composé	$\nu(\text{CO})$ ester	$\nu(\text{CO})$ trépiéd	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3^a$	1727		
BCT CO_2CH_3	1717	1985	1905
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]$	1720	1910	1848
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3]$	1715	1908	1860
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$	1708	1896	1844

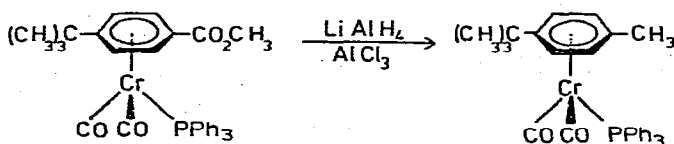
^a Film liquide.

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ sur un noyau aromatique découle de l'analyse des valeurs IR. On sait que, pour la série isoélectronique $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$, un changement de charge formelle d'une unité sur le métal se reflète par un glissement de plus de 100 cm^{-1} dans la fréquence des carbonyles [9]. On peut se rendre compte dans le Tableau 1 que la substitution d'un carbonyle par un ligand phosphoré se traduit par une nette diminution dans la fréquence des CO restants.

La symétrie locale C_{3v} du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ rend compte de l'observation de deux types de vibration des carbonyles, l'une symétrique, l'autre dégénérée (classes de symétrie A_1 et E respectivement). Pour les complexes $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$ on observe deux bandes selon les modes de vibrations symétriques et antisymétriques des carbonyles (A' et A'' pour une symétrie locale C_s). Cet effet donneur des phosphines se traduit aussi dans la mise en évidence de protonations facilitées sur le métal après échange de CO par PR_3 [10].

En ce qui concerne la nature de la transmission, il a été montré pour des complexes de séries très proches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PR}_3]$ que l'effet électronique donneur des substituants à l'atome de phosphore est transmis aux groupes carbonyles via un mécanisme inductif [11]. On admet aisément qu'il en est de même ici.

Une autre conséquence, d'ordre chimique cette fois-ci, de l'accroissement de charge sur le métal et par suite de l'effet de retour métal—cycle se manifeste dans la stabilité renforcée de l'ion $p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$. En effet nous avons réussi à réduire instantanément et quantitativement $p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ en carbure par action du mélange LiAlH_4 et AlCl_3 . Le complexe $\text{PhHCr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ posséderait ainsi certains caractères du ferrocène.



Nous avons tenté également de préciser l'augmentation de charge sur le noyau aromatique due à $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$. La dépendance linéaire entre la fréquence du carbonyle dans $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ et le σ^+ des substituants X a déjà été employée pour la détermination de la constante d'électrophilie aromatique [12]. La valeur de σ^+ peut être calculée d'après l'équation [13]:

$$\sigma^+ = 0.0877 (\nu(\text{CO}) - 1691.1) \quad (r = 0.997, n = 11)$$

TABLEAU 2
VALEURS DE FREQUENCES IR ET σ^+ POUR LES CETONES DU TYPE RCOCH₃

R	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$		σ^+
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1700.2	+ 0.80	$\sigma^+(\textit{p}\text{-NO}_2)$
BCT	1692	+ 0.08	$\sigma^+(\text{Cr}(\text{CO})_3)$
Ph	1691		
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1689.7	- 0.32	$\sigma^+(\textit{p}\text{-CH}_3)$
PhCr(CO) ₂ P(OEt) ₃	1685	- 0.53	$\sigma^+(\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3)$
<i>p</i> -CH ₃ O	1682.9	- 0.72	$\sigma^+(\textit{p}\text{-OCH}_3)$

Une réserve s'impose pour ce qui concerne la validité de l'équation précédente en série métallocénique. Elle a bien sûr été appliquée par Ware et Traylor [13] en série benzénique mais la possibilité de son extension en considérant Cr(CO)₃ et Cr(CO)₂P(OEt)₃ comme des substituents classiques n'a pas été démontrée. En absence de toute vérification, les valeurs $\sigma^+(\text{Cr}(\text{CO})_3)$ et $\sigma^+(\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3)$ que nous avons calculées (Tableau 2) ne doivent être tenues que comme indicatives. Cependant la donnée numérique obtenue à partir de l'acétophénone chrome tricarbonyle est en bon accord avec le fait qu'un noyau complexé par le groupe Cr(CO)₃ est quelque peu moins sensible que le ligand libre aux substitutions électrophiles [14] ainsi qu'avec un récent calcul théorique (différence du nombre d'électrons π entre le benzène et le cycle complexé par Cr(CO)₃, + 0.06 [15]).

Les caractéristiques RMN des complexes PhCO₂CH₃[Cr(CO)₂PR₃] sont rassemblées dans le Tableau 3. Les valeurs enregistrées pour les protons aromatiques sont compatibles avec les conformations privilégiées des greffons qui figurent dans le Tableau 3.

Force des diverses liaisons métal—ligands. Extension aux complexes disubstitués

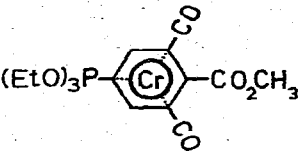
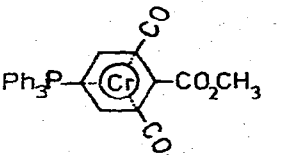
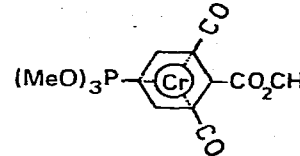
Les données précédentes permettent d'évaluer les conséquences de la substitution d'un carbonyle du trépied par un ligand donneur σ . Sur ces bases, on peut extrapoler au cas d'une disubstitution et par suite discuter de la force des liaisons dans ces complexes.

Pour mieux cerner le problème, rappelons quelques résultats, relatifs à la molécule de benzène chrome tricarbonyle, obtenus par le calcul [15]: la charge portée par le cycle benzénique est légèrement positive (+ 0.06); le groupe carbonyle garde une charge nulle dans le complexe (0.002) mais sa polarisation y est plus importante (charge du carbone + 0.225 dans BCT contre + 0.186 dans le ligand libre); et l'atome de chrome possède une charge légèrement négative (-0.059).

L'étude des populations de recouvrement offre, en ce qui nous concerne, comme principal renseignement celui-ci: le recouvrement total entre le métal et les trois groupes carbonyles est de beaucoup supérieur au recouvrement chrome—cycle (1.137 contre 0.335). Ainsi, la théorie d'un chrome de coordination octaédrique (trois liaisons avec les carbonyles et les trois autres avec les électrons π du cycle) ne constitue qu'une approximation très grossière.

Il apparaît donc que la liaison chrome—ligand est forte pour les carbonyles et faible pour le cycle. Ceci peut être relié au fait que dans la liaison chrome—

TABLEAU 3
 CARACTERISTIQUES RMN DANS CDCl_3 DE TROIS COMPLEXES DU TYPE $\text{PhCO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PR}_3]$

Composé	CO_2CH_3 (ppm)	Protons aromatiques, δ (ppm)	PR_3 , δ (ppm)
	3,85	5,8 (o) 5,03 (m+p)	OCH ₂ 3,87 CH ₃ 1,24 J 7 Hz
	3,80	5,6 (o) 4,65 (m+p)	7,4
	3,87	5,83 (o) 5,02 (m+p)	3,55 J 11 Hz

cycle, le transfert direct cycle—métal subsiste. Par contre, il y a disparition quasi-totale du transfert en retour métal—cycle, ce type de transfert se faisant presque exclusivement avec les groupes carbonyles.

Nous pensons que, par adjonction d'un groupe attracteur sur le cycle, les considérations ci-dessus sont quelque peu modifiées. En ce cas l'effet de retour π métal—cycle augmente. Ceci peut être déduit des valeurs de $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque chrome tricarbonyle [16] et de $\text{p}K_r^+$ des alcools [17]. La stabilité accrue des complexes porteurs de groupements attracteurs va d'ailleurs dans le même sens. En contrepartie, le retour $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ doit diminuer. Le Tableau 4 qui regroupe les fréquences IR des carbonyles de quelques dérivés du benzène chrome tricarbonyle montre qu'il en est bien ainsi [10].

Ajoutons qu'une preuve indépendante de la variation de charge sur le métal en fonction des substituants greffés sur le noyau a pu être apportée [18]. Pour cela, on a mis en évidence une protonation du métal en dissolvant le benzène ou le toluène chrome tricarbonyle dans un mélange de BF_3 , H_2O et de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Par contre, pour le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle on ne discerne aucun effet.

L'effet de la monosubstitution d'un carbonyle par un ligand phosphoré a déjà été discuté. Pour une disubstitution de carbonyles par des donneurs on doit s'attendre à: une charge accrue sur le métal, un transfert π métal—cycle augmenté et un retour π métal—carbonyle plus important.

Ces vues sont en accord avec le spectre IR du benzoate de méthyle chrome

TABLEAU 4

FRÉQUENCES IR DES CARBONYLES (EN cm^{-1}) DE COMPLEXES $\text{ArHCr}(\text{CO})_3$

Composé ^a	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	
$\text{CH}_3\text{OOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	1926	1991
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1916	1984
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	1910	1978
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	1886	1962

^a En solution dans le cyclohexane.

carbonyle bis(triméthylphosphite). On observe, en solution dans CCl_4 , une fréquence $\nu(\text{CO})$ 1853 cm^{-1} pour le carbonyle lié au métal et 1722 cm^{-1} pour celui de la fonction ester. Tandis que pour le benzoate de méthyle chrome carbonyle triméthylphosphite triéthylphosphite la fréquence $\nu(\text{CO})$ est abaissée à 1848 cm^{-1} .

Par contre la charge négative sur le métal diminue la force de la liaison σ chrome—phosphore. Ceci explique la faible stabilité de ces complexes.

Le fait que l'on ait réussi des disubstitutions dissymétriques stables sur le cymantène [5c] entre parfaitement dans le cadre de notre interprétation. Cette molécule en effet possède un atome métallique nettement moins basique que dans les complexes du chrome correspondant [19]. Bien plus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-PPh}_3$, dans le mélange $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/4), est très peu protoné tandis que le composé $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ l'est entièrement dans les mêmes conditions.

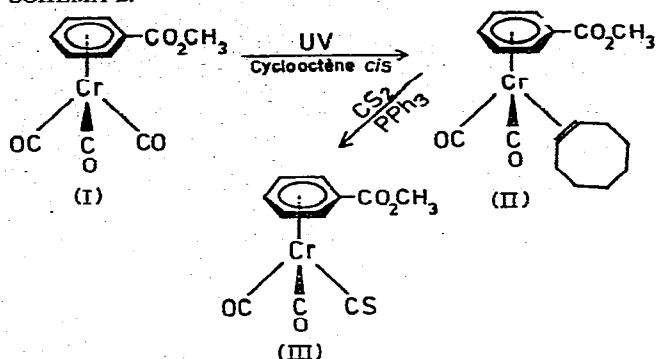
Voie d'accès au chrome asymétrique. Préparation du benzoate de méthyle chrome carbonyle thiocarbonyle triéthylphosphite

A la lumière de nos résultats, on peut espérer qu'une molécule offrant une bonne garantie pour atteindre le chrome asymétrique doit posséder les caractéristiques suivantes: un ou mieux deux groupes attracteurs, au niveau du cycle aromatique, par exemple des fonctions esters* (la charge sur le métal devrait ainsi être rendue positive) et au niveau du métal une première substitution d'un carbonyle par un groupe ayant des caractéristiques électroniques très voisines de façon à minimiser les perturbations dans la distribution de charge de la molécule. Ce groupe devra en outre se lier plus fortement au métal que les restes carbonylés. La chance de succès de la substitution du second carbonyle par un phosphite devient par là même réelle. De plus la liaison Cr-P est certainement renforcée quand elle se produit avec un métal chargé positivement.

Le problème revient donc au choix du ligand intermédiaire. Ceci a été résolu par substitution d'un carbonyle par un thiocarbonyle (Schéma 2). Fréquences IR en cm^{-1} de III en solution dans CCl_4 : $\nu(\text{CO})$ ester, 1736; $\nu(\text{CO})$ liés au métal, 1992 et 1939; $\nu(\text{CS})$: 1225.

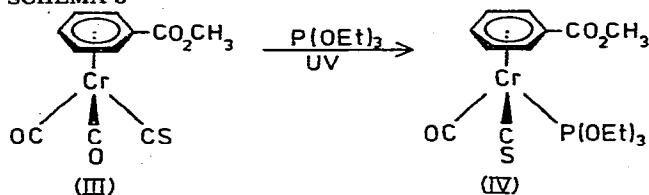
* Le "tere" phtalate de méthyle chrome tricarbonyle a été isolé [20].

SCHEMA 2.



Cette synthèse, par l'intermédiaire très réactif d'un cyclooctène complexé II, s'inspire d'un principe analogue à celui brièvement signalé par Butler et Fenster [21] en série du cymantène. La simple dissolution à froid de II dans du sulfure de carbone avec de la triphénylphosphine suffit pour obtenir III avec un rendement de 60%. Le composé III, stable à l'air à l'état cristallisé F 79°C, est, à notre connaissance, le premier complexe à liaison Cr(0)—CS. La molécule recherchée a été atteinte selon le schéma 3. Fréquences IR en cm^{-1} de IV en solution dans CCl_4 : $\nu(\text{CO})$ ester, 1731; $\nu(\text{CO})$ lié au métal 1926; $\nu(\text{CS})$, 1201

SCHEMA 3



La préférence a été accordée à un phosphite au lieu de la triphénylphosphine car on sait que, toutes choses étant égales par ailleurs, le retour π métal—phosphore, donc la force de la liaison, est plus important en ce cas [8]. Ceci découle de la mise en évidence par RX [22] du raccourcissement des liaisons Cr—P avec les phosphites par rapport aux phosphines.

Parmi les phosphites, le triéthyl phosphite a été choisi pour minimiser les effets, parasites en l'occurrence, d'une disubstitution symétrique telle qu'il s'en produit avec P(OMe)_3 .

Il est aussi montré que la liaison Cr—CS est plus forte que la liaison Cr—CO dans les conditions du passage III \rightarrow IV (Rdt. 65%). L'abaissement des fréquences IR des carbonyles et thiocarbonyle dans IV par rapport à III s'explique par l'effet donneur de P(OEt)_3 .

L'acide obtenu par saponification de IV, F 160°C, où le chrome est asymétrique, semble suffisamment stable pour se prêter à un dédoublement.

Le pK_a de cet acide est de 5.20 contre 5.62 pour $\text{PhCO}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P(OEt)}_3]$. Ceci prouve bien que le retour π du métal vers un CS est plus important que vers un CO. On justifie ainsi a posteriori le succès de notre synthèse. Ces valeurs de pK_a sont particulièrement intéressantes car elles laissent supposer que le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ est globalement plus fortement attracteur que $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Quand on sait que l'effet de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ a été souvent comparé à celui de NO_2 [25] on posséderai dès lors un superattracteur. L'acide $\text{PhCO}_2\text{H}[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}]$ semble effectivement très fort; l'ester s'hydrolyse immédiatement et l'acide est instable en solution.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR 12. Tous les composés pour lesquels est mentionné le mot "Analyse" suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 3\%$ au plus.

Les pouvoirs rotatoires sont pris dans le chloroforme avec une cellule de 0.5 dm. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un Quick Polarimeter Roussel Jouan.

Mesure des pK_a . Les solutions d'acides dans de l'éthanol aqueux à 50% (en volume) ont été préparées immédiatement avant usage; elles ont été titrées sous azote par une solution de soude 0.1 N à l'aide d'un titrator automatic Radiometer type 11 équipé d'une autoburette ABU 12 et d'un titrigraphe SBR 2L; les électrodes étant l'une en verre l'autre au calomel. L'échelle des pH sur le titrator a été vérifiée avant et après usage à l'aide de tampons pH = 4.00 (acide phtalique) et pH = 6.50 ± 0.02 (Radiometer S 1001).

La valeur du pK_a de chaque acide a été déterminée pour différentes dilutions. L'écart moyen entre les mesures est généralement inférieur à $\Delta pK_a = 0.05$ sauf l'acide $\text{PhCO}_2\text{HCr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ où il oscille entre $\Delta pK_a = 0.1$; ceci est dû à une plus grande difficulté de dissolution de cet acide.

Echange de ligands sous irradiation ultra-violette

Les irradiations ont été effectuées avec une lampe à immersion Hanau TQ 150, sous courant d'azote. Une bande d'émission de 290 à 370 nm a été isolée en utilisant un filtre composé d'une solution de chlorure de nickel et de chlorure de cobalt [23].

Nous ne détaillons ici que l'action de la triphénylphosphine sur le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. Les autres réactions d'échange s'en inspirent largement. On irradie 3 h à la température ambiante 1.1 g (0.04 mole) d'ester complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en présence de 5 g (0.019 mole) de PPh_3 dans 200 ml d'hexane. La coloration de la solution passe de l'orange au rouge foncé. Après évaporation du solvant et traitement chromatographique sur colonne d'acide silicique (éluant éther—éther de pétrole 20/80) on récupère 0.49 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triphénylphosphine à côté de 0.38 g d'ester de départ.

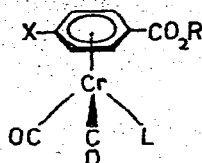
La même réaction effectuée dans le benzène conduit sensiblement aux mêmes résultats. Nous n'avons pas décelé d'échange du greffon avec le solvant.

En opérant comme ci-dessus, au départ de 0.5 g ($18 \cdot 10^{-4}$ mole) de benzoate de méthyle chrome tricarbonyle et de 2 g ($12 \cdot 10^{-3}$ mole) de phosphite d'éthyle on isole 0.41 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triéthyl phosphite à côté de 0.05 g d'ester de départ. Pour obtenir le complexe disubstitué, il est nécessaire d'ôter la solution filtrante.

Par l'irradiation de 1.1 g (0.04 mole) d'ester complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en présence de 4.5 g (0.0362 mole) de phosphite de méthyle on a isolé 0.62 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle. On obtient de surcroît 0.04 g de complexe disubstitué tandis que l'on récupère 0.21 g du précurseur tricarbonylé.

Le passage aux acides a été effectué par saponification des esters dans un excès de potasse méthanolique sous azote. L'avancement de la réaction est

TABLEAU 5
COMPLEXES PRÉPARÉS



Formules bruts	X	R	L	F(°C)
C ₁₁ H ₈ CrO ₅	H	CH ₃	CO	Eb. 94/16 mm
C ₁₃ H ₁₇ CrPO ₇	H	CH ₃	P(OMe) ₃	51
C ₁₆ H ₂₃ CrPO ₇	H	CH ₃	P(OEt) ₃	51
C ₂₈ H ₂₃ CrPO ₄	H	CH ₃	PPh ₃	142
C ₃₇ H ₄₀ CrPO ₄	H	menthyl	PPh ₃	139
C ₁₀ H ₆ CrO ₅	H	H	CO	230 (dec.)
C ₁₂ H ₁₅ CrPO ₇	H	H	P(OMe) ₃	180
C ₁₅ H ₂₁ CrPO ₇	H	H	P(OEt) ₃	146
C ₂₆ H ₁₉ CrPO ₄	H	H	PPh ₃	204
C ₁₅ H ₁₆ CrO ₅	t-Bu	CH ₃	CO	Eb. 66/24 mm
C ₃₂ H ₃₁ CrPO ₄	t-Bu	CH ₃	PPh ₃	236
C ₁₄ H ₁₄ CrO ₅	t-Bu	H	CO	Eb. 21/24 mm
C ₁₉ H ₂₉ CrPO ₇	t-Bu	H	P(OEt) ₃	162
C ₄₁ H ₄₇ CrPO ₄	t-Bu	menthyl	PPh ₃	190
C ₁₃ H ₂₃ CrPO ₇	CH ₃	H	P(OEt) ₃	141
C ₁₄ H ₂₅ CrPO ₇	CH ₃	CH ₃	P(OEt) ₃	huile ^a

^a $\nu(\text{CO})$ liés au métal 1910 et 1854 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ ester 1785 cm^{-1} , film liquide.

suivi par chromatographie. Par traitement de la solution avec de l'acide phosphorique le produit attendu précipite.

Les différents complexes préparés figurent au Tableau 5.

Remarque. Le méthyl-4 benzoate de méthyl chrome carbonyle bis(triethyl phosphite) (IR, $\nu(\text{CO})$ 1837 cm^{-1} carbonyle lié au métal, $\nu(\text{CO})$ 1723 cm^{-1} carbonyle de l'ester, film liquide) est plus stable à l'air que les autres complexes disubstitués. Ces produits sont parfois formés à côté des complexes issus du remplacement d'un seul carbonyle.

Le pouvoir rotatoire du t-butyl-4-benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triphénylphosphine est de $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -128^\circ$ (c 1.32 CHCl_3). Les essais de mise en évidence d'atropoisomérisation dans cette molécule ont échoué.

Action du phosphite de méthyle sur le benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triéthyl phosphite

On irradie sous azote 7.5 g ($3.6 \cdot 10^{-3}$ mol) de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triéthyl phosphite en présence de 2.5 g de phosphite de méthyle dans 200 ml d'hexane pendant 4 h. On obtient à côté de 0.58 g de complexe de départ n'ayant pas réagi, 0.27 g de benzoate de méthyle chrome carbonyle triéthyl phosphite triéthyl phosphite (le moins stable de tous à l'air), 0.26 g de

produit complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ et 0.167 g de composé où le greffon est $\text{CrCO}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$. Les quantités des produits disubstitués réellement synthétisés peuvent ne pas être rigoureusement exactes car la moindre trace d'oxygène suffit pour les décomposer.

Les autres réactions concernant l'action de PPh_3 et $\text{P}(\text{OEt})_3$ sur un complexe du type $\text{PhCO}_2\text{CH}_3[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$ avec $\text{L} = \text{F}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3$ et $\text{P}(\text{OEt})_3$ conduisent principalement au remplacement du premier ligand par un second.

Par exemple, par action de 6 g ($2.29 \cdot 10^{-2}$ mol) de PPh_3 sur 1.5 g ($3.7 \cdot 10^{-3}$ mol) de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triéthyl phosphite pendant 5 h, on obtient 0.31 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triphényl phosphine à côté de 0.52 g de l'ester de départ n'ayant pas réagi.

Réduction du t-butyl-4-benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triphénylphosphine

On met en présence 0.3 g d'ester et un complexe formé de 1.4 g d' AlCl_3 et de 0.4 g de LiAlH_4 dans l'éther à 10°C . Le traitement est effectué de la façon habituelle. Après chromatographie couche épaisse (éluant hexane—éther 80/20) on isole 0.13 g de méthyl-1 t-butyl-4-benzène chrome dicarbonyle triphénylphosphine, F 172°C . Analyse $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{CrO}_2\text{P}$.

Benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle

On irradie sous azote dans un mélange benzène cyclooctène *cis* 2 g de benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. La solution vire rapidement au rouge sombre. La disparition du complexe de départ est vérifiée par chromatographie. Après évaporation des solvants, on ajoute 60 ml de CS_2 bien dégazé dans lequel est dissous 1.9 g de triphényl phosphine. On laisse 1 h à la température ambiante, évapore le solvant et traite le résidu par chromatographie sous azote. On obtient 1.35 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle, F 79°C . Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{CrO}_{11}\text{S}$.

Remarque. Au cours de cette réaction, la moindre trace d'oxygène décompose instantanément l'intermédiaire complexé par le cyclooctène *cis*.

Benzoate de méthyle chrome carbonyle thiocarbonyle triéthyl phosphite

On irradie de la façon habituelle 0.57 g de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle en présence de 2 g de triéthyl phosphite. Après chromatographie sur plaques de gel de silice on récupère 0.39 g d'une huile rouge dont l'ion moléculaire est de *m/e* 426 en spectrographie de masse. Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CrPO}_6\text{S}$.

Acide benzoïque chrome carbonyle thiocarbonyle triéthyl phosphite

Cet acide, F 160°C est obtenue par saponification de l'ester précédent. Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrPO}_6\text{S}$.

Remerciement

Nous remercions le Docteur P. Caillet pour l'enregistrement de certains spectres IR et la discussion des résultats.

Bibliographie

- 1 A. Mandelbaum, Z. Neuwirth et N. Cais, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 902.
- 2 (a) R. Dabard, A. Meyer et G. Jaouen, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 286 (1969) 201;
(b) R. Dabard et G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1969) 3391;
(c) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 43;
(d) G. Jaouen, L. Tchissambou et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 274 (1972) 6541.
- 3 H. Falk, K. Schlogl et W. Steyrer, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1029.
- 4 H. Brunner, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 10 (1971) 249.
- 5 Pour quelques exemples récents, voir:
(a) J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Lehlanc et F. Lemoigne, *Tetrahedron Letters*, (1973) 2E7;
(b) H. Brunner et W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 183.
(c) F. Lemoigne et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C14;
(d) T.C. Flood et D.L. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6961;
(e) H. Brunner et V. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 351;
(f) G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- 6 W. Strohmeier et H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2859.
- 7 W. Strohmeier et H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1877.
- 8 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3e éd., p. 719 et seq., Interscience Publ., New York, 1972.
- 9 A. Davison, M.L.H. Green et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3172.
- 10 B.V. Lokshin, V.I. Zdanovitch, N.D. Baranetskaya, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 331.
- 11 A.G. Ginzburg, V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 177.
- 12 (a) H.C. Brown et J. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4979;
(b) D.G. O'Sullivan et P.W. Sauler, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4194.
- 13 T.G. Traylor et J.C. Ware, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2304.
- 14 (a) G.E. Herberich et E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2803;
(b) V.N. Setkina et D.N. Kursanov, *Usp. Khim.*, 37 (1968) 1729.
- 15 J.Y. Saillard, Thèse de 3e Cycle, Rennes, 1972.
- 16 B. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 551 (1958).
- 17 N.S. Trahanovsky et D.R. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5870.
- 18 D.N. Kursanov, V.N. Setkina, P.V. Petrovskii, V.I. Zdanovitch, N.K. Baranetskaya et I.D. Rubin, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 339.
- 19 B.V. Lokskin, A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, D.N. Kursanov et I.B. Nemirovskaya, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 347.
- 20 W. Strohmeier et P. Hartmann, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 506.
- 21 A.E. Fenster et I.S. Butler, *Canad. J. Chem.*, 50 (1972) 598.
- 22 H.J. Plastas, J.M. Stewart et S.O. Grim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4326.
- 23 W.W. Wladimiroff, *Photochem. Photobiol.*, 5 (1966) 243.
- 24 M. Ashraf et W.R. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 449.
- 25 G. Klopman et F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 977.