

ETUDE DE LA COMPLEXATION DE SYSTEMES ARENOTROPONIQUES PAR LE CHROME HEXACARBONYLE

M. EL BORAI, R. GUILARD et P. FOURNARI

*Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., U.E.R. M.I.P.C., Université de
Dijon, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

Hexacarbonylchromium condenses on various arenotropones and the analysis of NMR data enables to define the structure of the products obtained, which depends on the nature of the aromatic or homoaromatic ring that is *ortho*-condensed to the tropone ring.

Résumé

Le chrome hexacarbonyle se condense sur diverses arenotropones et l'analyse des spectres RMN permet de définir la structure des produits obtenus; celle-ci dépend strictement de la nature du cycle aromatique ou homoaromatique *ortho*-condensé au cycle troponique.

Introduction

Dans le cadre d'une étude de l'aptitude à la coordination de systèmes comportant un cycle aromatique ou homoaromatique *ortho*-condensé à un cycle à sept chaînons nous avons analysé le comportement de thiophéno [1], benzo- et furo-tropilidènes [2] vis à vis du chrome hexacarbonyle.

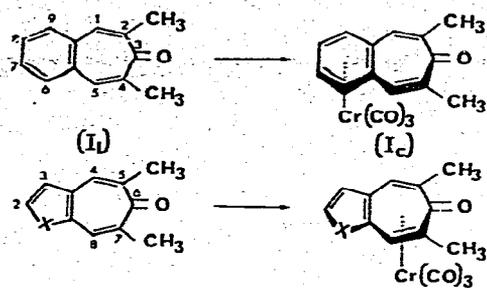
Nous nous sommes proposés de préciser les possibilités de coordination au même métal carbonyle de leurs précurseurs: les benzo-, thiophéno- et furo-tropones correspondantes.

Pour des benzo- et thiophéno-tropones, deux sites de coordination sont a priori possibles puisque le benzène [3] et le thiophène [4], d'une part, la tropone [5] d'autre part, ainsi que leurs dérivés alcoylés [1,5–7] se condensent avec le chrome hexacarbonyle pour conduire aux complexes chrome tricarbonyle correspondants. Pour les furotropones, la coordination ne peut intéresser que le cycle à sept chaînons puisque les furannes chrome tricarbonyle n'ont pu être synthétisés.

Nous avons tout d'abord opposé le chrome hexacarbonyle aux arénotropones

diméthylées en α, α' du carbonyle; les résultats obtenus peuvent être schématisés comme dans le Schéma 1.

SCHEMA 1



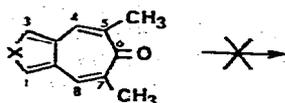
$x = S$ (II_{1l})

(II_{1c})

$x = O$ (III_{1l})

(III_{1c})

SCHEMA 2



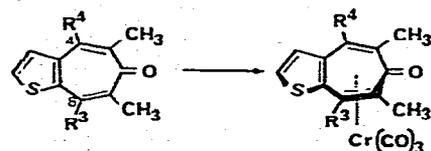
$x = S$ (IV_{1l})

$x = O$ (V_{1l})

Ainsi qu'il apparaît, lorsque la réaction a lieu, elle conduit à un unique complexe, le site de complexation étant différent lorsqu'on passe de la benzotropone à ses isomères [*b*]-thiophénique et -furannique: le comportement de ces arénotropones est donc analogue à celui [1,2] des arénotropilidènes qui en dérivent.

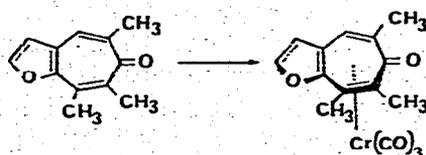
Mais à l'opposé des thiophéno[*c*]tropilidènes, qui conduisent à des complexes pour lesquels le groupe tricarbonyle est lié au noyau thiophénique [1], les thio-

SCHEMA 3



(II_{2l}) $R^3 = CH_3; R^4 = H$ (II_{2c}) $R^3 = CH_3; R^4 = H$

(II_{3l}) $R^3 = H; R^4 = CH_3$ (II_{3c}) $R^3 = H; R^4 = CH_3$



(III_{2l})

(III_{2c})

phéno[*c*]tropones (IV₁₁, par exemple) ne donnent naissance à aucun produit de complexation. Il en est de même pour les furo[*c*]tropones (V₁₁, par exemple) mais ce résultat n'a rien de surprenant puisque le chrome hexacarbonyle ne donne pas, dans les conditions opératoires utilisées, de complexe furannique isolable (Schéma 2).

Le rendement (10 à 15%) des réactions conduisant à un complexe est nettement plus faible qu'en série arénotropilidénique [1,2] (25%); or nous avons noté [1] que pour des arénotropilidènes, la présence en 4 ou 8 d'un groupe méthyle favorisait la condensation et améliorait le rendement. Nous avons cherché à vérifier si ces caractéristiques étaient transposables aux furo- et thiophéno-[*b*]tropones et avons réalisé les transformations du schéma 3. Contrairement à ce qui est observé pour les thiophéno[*b*]- et furo[*b*]-tropilidènes triméthylés, la présence d'un troisième groupe méthyle ne modifie pas le rendement de la complexation des thiophéno- et furo-[*b*]tropones.

Etablissement des structures

L'étude comparative des spectres RMN des arénotropones et de leurs produits de complexation permet de définir de façon non ambiguë la structure de chacun des métallocènes obtenus: les caractéristiques observées pour les complexes sont regroupées sur le Tableau 1 sur lequel figurent également les données RMN relatives aux arénotropones.

Il est bien établi qu'une coordination s'accompagne du blindage des protons du ligand concerné: en série benzénique $\Delta\delta$ est voisin de 2 ppm, en série thiophénique pour les protons α , $\Delta\delta$ est de l'ordre de 2.8 ppm, pour les protons β , il est plus faible (2 ppm), enfin pour les cycles à sept chaînons [5] $\Delta\delta$ est voisin de 1.2 ppm. De plus, les constantes de couplage sont affectées par la condensation et ce phénomène est particulièrement marqué pour des protons thiophéniques [1,4,6,7,9]: ainsi pour le thiophène chrome tricarbonyle $J_{\alpha\beta}$ 3.4 Hz (pour des thiophènes non complexés $J_{\alpha\beta} \sim 5.1$ Hz).

L'examen des valeurs qui figurent au Tableau 1 montre à l'évidence la validité des structures indiquées précédemment:

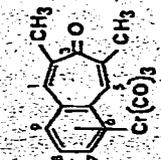
(a) Pour le complexe dérivé de la benzotropone (d'ailleurs identique au produit obtenu par action du diformyl-1,2 benchrotrène sur la diéthylcétone [8]) on note un net blindage (2.2 ppm) des protons aromatiques, les positions des signaux des protons du cycle troponique étant pratiquement inchangées.

(b) Pour les dérivés chrome tricarbonyle des thiophénotropones II_{1c}, II_{2c} et II_{3c}, les protons troponiques H(4) et H(8) subissent un net blindage ($\Delta\delta \simeq 1$ ppm) alors que les signaux des protons α et β thiophéniques ne sont pas déplacés de façon significative et que leur constante de couplage (J 5.6 Hz) n'est pas modifiée. Par ailleurs, on note que les déplacements chimiques des protons méthyliques en 5 et 7 ne sont que très peu affectés par la condensation; ceux en 4 ou en 8 des complexes II_{3c} et II_{2c} sont très nettement déblindés (0.4 à 0.5 ppm). Ce résultat nous paraît être lié à l'orientation du trépied chrome tricarbonyle: en effet, on sait que dans la tropone chrome tricarbonyle [10] les liaisons CO—Cr du groupe Cr(CO)₃ sont orientées vers les maxima de densité électronique du ligand; dans l'éventualité où il en est de même pour les dérivés II_{1c}, II_{2c} et II_{3c}

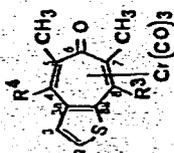
(suite à la page 283)

TABLEAU I
 CARACTÉRISTIQUES RMN DES ARENOTROPONES ET DE LEUR COMPLEXE CHROME CARBONYLE

(s, singulet; d, doublet; M, multiplet; q, quadruplet)



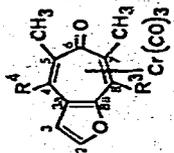
I



II₂: R³ = R⁴ = H

II₂: R³ = CH₃; R⁴ = H

II₃: R³ = H; R⁴ = CH₃



III₁: R³ = R⁴

III₂: R³ = CH₃; R⁴ = H

Composés	Protons					
	hétérocycliques		aromatiques		troponiques	
	H(2)	H(3)	H(1)	H(5)	H(4)	H(6)
I						
I _c				7.70 M/6	7.70	7.70
III ₁	d/1	d/1	M/2	M/2	M/2	M/2
III _{1c}	d/1	d/1	d/1	7.03 M/2	7.03	7.61 M/2
					s/1	6.62 s/1
						7.61 M/2
						6.73

II ₂ I	d/1	7.45	d/1	7.25	M/1	7.64	M/1	7.68
II ₂ c	d/1	7.79	d/1	7.43	s/1	6.08		
II ₃ I	d/1	7.52	d/1	7.45			M/1	7.68
II ₃ c	d/1	7.70	d/1	7.38			s/1	6.67
III ₁ I	d/1	7.55	d/1	6.68	q/1	7.64	M/1	7.75
III ₁ c	d/1	7.67	M/2	6.82	s/1	6.52	M/2	6.82
III ₂ I	d/1	7.52	d/1	6.55	q/1	7.45		
III ₂ c	d/1	7.80	d/1	6.88	s/1	6.47		

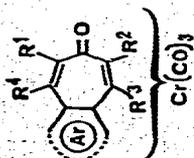
Composés Protone

exo-cycliques

	CH ₃ (1)	CH ₃ (2)	CH ₃ (4)	CH ₃ (5)	CH ₃ (7)	CH ₃ (8)
I ₁	d/6	2.33	d/6	2.28	d/6	2.28
I _c	M/6	2.22	M/6	2.22		
II ₁ I					s/3	2.40
II ₁ c					s/3	2.35
II ₂ I					s/3	2.60
II ₂ c					s/3	2.95
II ₃ I			s/3	2.32	d/3	2.28
II ₃ c			s/3	2.32	s/6	2.32
III ₁ I					d/6	2.32
III ₁ c					s/3	2.36
III ₂ I					M/6	2.30
III ₂ c					s/3	2.35
					q/3	2.55
					s/3	2.83

TABLEAU 2

ARENOTROPONES CHROME CARBONYLE (solvant réactionnel: heptane/octane 1/1)



Composé	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Eluant	Solvant de recristallisation	Rdt. (%)	F. (°C)	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé (calc.)) (%)			
											C	H	S	Cr
I _c		CH ₃	CH ₃	H	H	éther anhydre 2 hexane 1	éther anhydre 1 hexane 3	47	173	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ Cr	60.0 (60.00)	3.8 (3.75)		16.2 (16.25)
II _{1c}		CH ₃	CH ₃	H	H	éther anhydre	éther anhydre 1 hexane 2	12	160	C ₁₄ H ₁₀ O ₄ SCr	51.7 (51.50)	3.2 (3.10)		16.9 (16.00)
II _{2c}		CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	éther anhydre 3 hexane 1	éther anhydre 3 hexane 1	13	106	C ₁₅ H ₁₂ O ₄ SCr	52.8 (52.94)	3.5 (3.58)	9.1 (9.29)	16.2 (15.29)
II _{3c}		CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	éther anhydre 3 hexane 1	éther anhydre 2 hexane 1	13	146	C ₁₅ H ₁₂ O ₄ SCr	52.9 (52.94)	3.6 (3.58)	9.2 (9.29)	15.2 (15.29)
III _{1c}		CH ₃	CH ₃	H	H	éther anhydre	éther anhydre 2 hexane 3	11	145	C ₁₄ H ₁₀ O ₅ Cr	54.1 (54.19)	3.4 (3.22)		16.6 (16.77)
III _{2c}		CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	éther anhydre 3 hexane 1	éther anhydre 3 hexane 1	12	162	C ₁₅ H ₁₂ O ₅ Cr	55.7 (55.55)	3.9 (3.70)		16.0 (16.05)

les axes CO—Cr doivent être dirigés vers les liaisons C(3a)—C(8a), C(4)—C(5) et C(7)—C(8).

(c) Pour les complexes dérivés des furotropones, les caractéristiques observées sont très analogues à celles indiquées pour leurs isostères thiophéniques: la position des signaux des protons furanniques et leur constante de couplage ($J_{\alpha\beta}$ 1.8 Hz) ne sont pas modifiées par la coordination, le blindage des protons tropo- niques est strictement identique au précédent.

Les considérations et conclusions précédentes ont été corroborées par l'étude cristallographique RX de la diméthyl-5,7 cyclohepta[*b*]furannone-6 chrome tri- carbonyle, III_{1c} [14]. L'analyse des résultats obtenus a permis en outre de mettre en évidence les quelques caractéristiques suivantes: les atomes de carbone C(4), C(5), C(7), C(8) sont sensiblement dans le plan du cycle thiophénique, le carbo- nyle étant en position *exo* par rapport au groupe Cr(CO)₃, et la distance C(3a)— C(8a) est notablement plus longue (1.44 Å) dans le complexe que dans le furanne lui-même (1.35 Å); cet allongement apparaît d'ailleurs systématique dans la com- plexation, éventuelle, de l'hétérocycle seul, ou lorsqu'elle intéresse un cycle *ortho*- condensé à cet hétérocycle.

En conclusion, la condensation d'arénotropones sur le chrome hexacarbonyle apparaît moins générale que celle des arénotropilidènes qui en dérivent; la réac- tion s'effectue d'ailleurs avec de moins bons rendements. D'autre part, les dé- placements observés en RMN pour les signaux des protons α et β hétérocycliques, plus nets en série furannique qu'en série thiophénique, nous semblent traduire une diminution du caractère de double liaison de C(2)=C(3) lorsqu'on passe de la forme libre à la forme complexée.

Partie expérimentale

(1) Synthèses

a. Matières premières. Les arénotropones suivantes ont été préparées par les méthodes indiquées par la littérature et citées en référence: diméthyl-2,4 benzo- [f]tropone [11] (I₁₁), F. 90°C; diméthyl-5,7 cyclohepta[*b*]thiophénone-6 [12] (II₁₁), F. 83°C; triméthyl-5,7,8 cyclohepta[*b*]thiophénone-6 [12] (II₂₁), F. 102°C; triméthyl-4,5,7 cyclohepta[*b*]thiophénone-6 [12] (II₃₁), F. 80°C; diméthyl-5,7 cyclohepta[*b*]furannone-6 [2] (III₁₁), F. 93°C; triméthyl-5,7,8 cyclohepta[*b*]- furannone-6 [2] (III₂₁), F. 102°C.

b. Complexation des arénotropones. Les arénotropones ont toutes été traitées selon les mêmes modalités opératoires exposées dans un cas particulier: (3a, 4—8, 8a- η)(diméthyl-5,7 cyclohepta[*b*]furannone-6 chrome tricarbonyle (III_{1c}).

A 500 mg de furo[*b*]tropone (III₁₁) dans 35 cm³ d'heptane et 35 cm³ d'oc- tane on ajoute 2.4 g de chrome hexacarbonyle. Le mélange est chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant 12 h dans l'appareillage décrit par Strohmeier [13]. Après évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur acide silicique (éluant: éther anhydre). Les premières fractions d'élu- tion contiennent 300 mg de furotropone, les fractions suivantes permettent d'isoler, après recristal- lisation dans le mélange éther anhydre/hexane (2/3), 95 mg de cristaux orangés. Rdt. 11%, F. 145°C.

Les caractéristiques des réactions et celles des produits obtenus sont rassem- blées dans le Tableau 2.

(2) Spectroscopic RMN

Les spectres ont été relevés sur un appareil JEOL C 60 HL. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 40 mg dissous dans 0.4 cm³ de deutérochloroforme contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

Bibliographie

1. R. Guillard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, **33** (1971) 195.
2. (a) M. El Borai, R. Guillard, P. Fournari, Y. Dusausoy et J. Protas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 75;
(b) T.W. Beall et L.W. Houk, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2280.
3. B. Nicholls et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
4. E.O. Fischer et K. Öfele, *Chem. Ber.*, **91** (1958) 2395.
5. P.L. Pauson et K.H. Todd, *J. Chem. Soc. (C)*, (1970) 2315.
6. A. Mangini et F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 12.
7. C. Segard, C. Pommier, B.P. Roques et G. Guiochon, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 49.
8. J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1975) 35.
9. C. Segard, B.P. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 59.
10. M.J. Barrow et O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1971) 119.
11. J. Thiele et E. Weitz, *Ann. Chem.*, **377** (1910) 1.
12. R. Guillard et P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1437.
13. W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2490.
14. J. Dusausoy et J. Protas, à paraître.