

SYNTHÈSE DIRECTE DE COMPOSÉS ARÉNIQUES BIS-CHROME TRICARBONYLES

S. TOP et G. JAOUEN

Stéréochimie des Éléments de Transition, Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 26 avril 1979)

Summary

Heating of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and a polyaromatic compound in a mixture of dibutyl ether and THF (90/10 v/v) under reflux (in an inert atmosphere) allows the direct dicomplexation of the polyaromatic in good yield. The scope, limitations and advantages of the method are discussed.

Résumé

Un chauffage à reflux sous atmosphère inerte dans un ballon surmonté d'un simple réfrigérant ascendant, de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le mélange éther dibutyle/THF (90/10 v/v) permet la dicomplexation directe de composés polyaromatiques avec de bons rendements. Les perspectives, limites et avantages de cette méthode sont discutés.

L'étude de l'apport des dérivés organométalliques des éléments de transition en synthèse organique a suscité un intérêt croissant ces dernières années [1]. Ces complexes, en effet, peuvent opérer, soit comme catalyseurs, intermédiaires ou réactifs stoechiométriques. C'est en particulier le cas pour les complexes aréniques du chrome carbonyle qui permettent des réactions difficiles ou impossibles par les voies classiques [2]. L'une des raisons de l'intérêt soulevé par ces structures tient en fait qu'à chaque précurseur aromatique on peut faire correspondre théoriquement un dérivé coordonné par le métal de transition et modifier ainsi la réactivité habituelle du substrat libre. Un examen détaillé de la situation montre qu'une telle schématisation ne reflète pas exactement la réalité. Il persiste encore en effet certaines difficultés dans la synthèse des complexes au départ des précurseurs aréniques. Parmi ces limitations on peut citer l'impossibilité de préparation de complexes nitrés, la difficulté d'accès aux dérivés cyanés [3] ou de fixation de plus d'un groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur un précurseur polyaromatique [4]. Ce dernier point a été signalé dès 1960 par Cram et Wilkinson [5] lors d'essais de com-

plexation par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ de divers paracyclophanes et de composés à chaîne ouverte (diphénylméthane, diphényl-1,3 propane, et diphényl-1,4 butane). Ces auteurs expliquent leur échec par une interaction électronique intramoléculaire de type π entre les cycles libre et complexé. Devant l'intérêt potentiel des dérivés poly-complexés en synthèse organique, Seyferth et Eschbach [6] ont utilisé récemment une nouvelle approche préparative et montré que le problème d'accès aux dérivés bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ pouvait être résolu dans certains cas particuliers. Elle est basée sur l'action du dicobalt octacarbonyle sur le dérivé connu de diphényl mercure bis-chrome tricarbonyle pour donner la benzophénone bis-chrome tricarbonyle avec un rendement de 37%. Cette dernière permet, ensuite, par simple réduction par NaBH_4 , d'accéder au benzhydrol dicomplexé avec un rendement de 88% pour cette étape (rendement global inférieur à 23%).

Nous montrons ici qu'il est possible de greffer directement deux groupes $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur des précurseurs polyaréniques selon une voie de synthèse simple, générale et dont les rendements sont satisfaisants. Le comportement des complexes bimétalliques ainsi formés, du fait de l'importance toute particulière qu'ils ont pris pour la stabilisation d'espèces intermédiaires très réactives de la chimie organique classique, fera l'objet d'une présentation ultérieure séparée.

1. Prémises de la méthode préparative

La protocole expérimental (très simple) mis en oeuvre dans cette communication repose sur une remarque de Mahaffy et Pauson [7]. Ils considèrent qu'un milieu réactionnel constitué par un mélange d'éther dibutylique et d'une quantité "catalytique" de tétrahydrofurane pourrait combiner les avantages pour l'efficacité de la complexation, d'un solvant manifestant des qualités de bon donneur (THF) à celui du maintien d'une température d'ébullition suffisamment élevée. La conjonction de ces propriétés va en fait au delà de la perspective de faciliter la monocomplexation des arènes simples car elle ouvre largement l'accès direct aux dérivés bi-complexés.

On sait, en effet, qu'un grand nombre d'arènes réagissent avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$ pour donner des complexes du type (arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Cette sorte de réaction a été conduite dans des conditions extrêmement diversifiées mais les principaux problèmes rencontrés, en sus des limitations citées plus haut et inhérentes à la nature du substrat, sont de trois sortes. Il s'agit essentiellement de pallier (a) la volatilité du $\text{Cr}(\text{CO})_6$, (b) la lenteur de la réaction, (c) la difficulté de se débarrasser de l'excès d'arène ou de solvant à haut point d'ébullition qui souillent le complexe désiré. La question de la sublimation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a été résolue grâce à un appareil, complexe mais efficace, dû à Strohmeier et qui en permet le recyclage permanent [8]. Des solvants donneurs (D) permettent une diminution sensible de sa durée, via, probablement, des intermédiaires tels que $\text{Cr}(\text{CO})_6 - n\text{D}_n$ (où $n = 1-3$). Les alkyldipyridines ont fait l'objet de diverses recommandations à cet égard [9,10] mais les éthers restent les solvants donneurs les plus largement utilisés. Le tétrahydrofurane, un excellent donneur, permet une réaction propre mais trop lente en raison de son point d'ébullition trop bas [11]. L'éther dibutylique conduit ainsi à une réaction plutôt lente en raison de ses faibles propriétés de donneur, tandis que le "diglyme" qui est meilleur de ce point de vue, reste relativement difficile à éliminer. D'où l'incitation à utiliser Bu_2O aiguisé de THF, comme com-

TABLEAU 1

ESSAIS PRELIMINAIRES COMPARATIFS POUR OBTENIR DES COMPLEXES ARENE CHROME TRICARTRICARBONYLES SELON LES METHODES A ET B

Précurseur arénique	Complexe formé	F(°C)	Rdt. (%) méthode A	Rdt. (%) méthode B
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OH	(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OH)Cr(CO) ₃	65	44	81
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH(CH ₃)OH	(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH(CH ₃)OH)Cr(CO) ₃	60	29	78
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ OH	(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ OH)Cr(CO) ₃	85	15	61
	+		+	+
	(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ C=CH ₂)Cr(CO) ₃	96	20	31
C ₆ H ₅ CHOHC ₆ H ₅	(C ₆ H ₅ CHOHC ₆ H ₅)Cr(CO) ₃	105	33	59
	+		+	+
	(C ₆ H ₅ CHOHC ₆ H ₅)(Cr(CO) ₃) ₂	160	0	18

promis possible. L'adjonction de THF présente en outre l'avantage de laver en permanence le réfrigérant du Cr(CO)₆ sublimé et de le recycler sans cesse, permettant l'utilisation d'un réfrigérant ordinaire.

Des essais préliminaires comparatifs ont été réalisés sur une série d'alcools (Tableau 1) de façon à évaluer l'apport de cette démarche (méthode B, Bu₂O/THF) par rapport à la méthode faisant appel à l'appareil de Strohmeier (méthode A, Bu₂O/heptane) qui reste la plus utilisée à ce jour.

L'examen du Tableau 1 appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, il est manifeste que la méthode B donne, dans tous les cas, les meilleurs rendements, basés sur l'arène complexé isolé. En fait l'avantage réel est supérieur à cette estimation. En effet si les réactions ont été arrêtées au bout du même temps (24 h), la méthode A utilise 1.5 mol de Cr(CO)₆ pour 1 mol d'arène tandis que le procédé B n'a été mis en oeuvre qu'avec des quantités équimolaires de réactants. La préparation du benzhydrol dicomplexé incite à rechercher les conditions d'amélioration de cette réaction pour la rendre largement majoritaire et pour évaluer sa généralité.

II. Accès direct aux dérivés dicomplexés par Cr(CO)₃

Le Tableau 2 permet de visualiser les résultats obtenus avec un échantillonnage de précurseurs polyaromatiques. Il suffit souvent d'opérer avec deux mol de Cr(CO)₆ par mol de dérivé aromatique pour obtenir un résultat satisfaisant. Notons dès à présent une limite importante pour ce procédé, l'impossibilité d'accéder ainsi avec des rendements convenables (>10%) aux complexes polyaromatiques condensés: naphthalène, phénanthrène, etc. Ceci s'explique par la faiblesse, bien connue, de la liaison métal-arène dans ces composés qui ne résistent pas aux conditions mises en oeuvre. On sait en effet que la simple dissolution du (naphthalène)Cr(CO)₃ dans le THF, suffit pour réaliser une décomplexation à la température de la pièce [12].

L'examen de ce tableau appelle quelques remarques. Il est connu que les groupes greffés sur le cycle aromatique ont des effets sur la réaction de complexation, les groupes donneurs d'électrons favorisent la complexation, tandis que les

TABLEAU 2

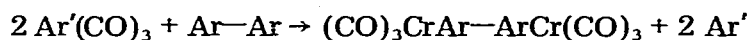
ACCES DIRECT AUX DERIVES DICOMPLEXES PAR $\text{Cr}(\text{CO})_3$ AVEC UN RAPPORT MOLAIRE $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ 2/1

Précurseur aromatique	Complexes formés	F (°C)	Rdt. (%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	173	21
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	200	76
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	147	trace
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	255	87
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	105	trace
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	160	88
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	167	58
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	228	24
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	100	11
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	158	81
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	85	51
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	220	47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CC}_6\text{H}_5$ CH_2	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	101	50
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	174	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	89	55
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	168	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_6\text{H}_5^a$ CN	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	94	17
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$		

^a $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar} = 3/1$.

groupes attracteurs d'électrons l'inhibent. Les résultats confirment bien cette constatation. En effet la diphenylamine, le triphénylméthanol, le benzhydrol et le diphenylméthane conduisent facilement aux produits dicomplexés (plus de 76%) alors que la benzophénone et le diphenylacétonitrile donnent des rendements médiocres (respectivement 35% et 10%). L'augmentation de la quantité de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ par rapport au précurseur aromatique accroît sensiblement le rendement en produit dicomplexé. Le résultat le plus significatif à cet égard est celui du diphenyléthylène, on passe de 44 à 71% en produit dicomplexé quand on double le rapport $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ (2/1 → 4/1).

Les résultats obtenus par ce nouveau procédé sont nettement supérieurs à ceux déjà rapportés. Cram et Wilkinson [5] n'ont obtenu que 31% de diphenylméthane monocomplexé en effectuant la réaction dans le diglyme. Fischer et coll. [13] et Brown et Raju [14] n'avaient, quant à eux, isolé que le biphenyle monocomplexé, selon la réaction d'échange avec du benzène chrome tricarbonyle schématisée ci-dessous:



Ercoli et coll. [15] ont signalé l'obtention de diphenylamine, diphenylméthane et biphenyle dicomplexés avec des rendements respectifs de: 61%, 24%, 55%. Si le rendement en biphenyle est comparable à celui obtenu selon ce présent procédé, cette méthode n'est pas pratique car la réaction se fait en deux étapes. Elle requiert la préparation préalable du benzène chrome tricarbonyle. En outre

la reproductibilité ne paraît pas la caractéristique principale de ces réactions de transferts de $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Les composés aromatiques possédant le groupements CN et NO_2 ont été considérés comme impossibles à complexer, il est maintenant possible de complexer le diphenylacétonitrile avec un rendement global en produits mono et dicomplexé de 27%. Ce rendement passe à 42% quand on double le rapport $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$.

III. Influence du substituant de l'arène sur la réaction de dicomplexation

Afin de mieux préciser l'efficacité réelle du procédé de dicomplexation analysé ici, une étude en fonction d'un échantillonnage significatif de substituants en *para* de la jonction entre les cycles aromatiques a été réalisée dans le cas de cétones et alcools du type $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5\text{-}p\text{-R}'$ et $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$ avec R et R' étant $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NH_2 , OCH_3 , CH_3 , H, Cl, NO_2 . Les résultats globaux obtenus sont rassemblés dans les Tableau 3 et 4.

Ces tableaux donnent des informations sur les rendements de réaction en produits dicomplexés et en produits monocomplexés. Lorsque ces derniers se prêtent à une réaction régiosélective, l'analyse relative des produits est effectuée plus loin (Tableau 5). Dans le cas des benzophénones substituées, lorsque la complexation est réalisée avec un rapport réactif: substrat $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ 2/1, les rendements en produits dicomplexés sont comparables (20 à 30%) sauf dans les cas où $\text{R} = \text{Cl}$, NO_2 , où ils sont nuls. La différence devient cependant très nette (Tableau 3) quand le rapport $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ passe à 4/1.

A cause du groupe cétonique attracteur d'électrons la benzophénone elle-

TABLEAU 3

REACTIONS DE DICOMPLEXATION AVEC UN RAPPORT MOLAIRES DE $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ 4/1

Précurseur aromatique $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5\text{-}p\text{-R}'$	Complexes formés	F(°C)	Rdt. (%)
R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	168 + 140	7
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	215	91
R = NH_2 , R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	177 + ^a	21
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	183	77
R = R' = OCH_3	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	130	52
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	210	22
R = OCH_3 , R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	126 + ^a	40
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	168	41
R = CH_3 , R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	huile	45
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	148	50
R = R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	89	33
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	168	40
R = Cl, R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	110 + ^a	83
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	169	13
R = NO_2 , R' = H	$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	—	0
	$\text{Ar}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	—	0

^a Indéterminé

TABLEAU 4

REACTIONS DE DICOMPLEXATION AVEC UN RAPPORT MOLAIRES DE $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Ar}$ 2/1

Précurseur aromatique $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	Complexes formés	F(°C)	Rdt. (%)
R = OCH ₃	ArCr(CO) ₃	—	trace
	Ar[Cr(CO) ₃] ₂	152	93
R = CH ₃	ArCr(CO) ₃	—	trace
	Ar[Cr(CO) ₃] ₂	166	92
R = H	ArCr(CO) ₃	105	trace
	Ar[Cr(CO) ₃] ₂	160	88
R = Cl	ArCr(CO) ₃	97 + ^a	61
	Ar[Cr(CO) ₃] ₂	172	38
R = NO ₂	ArCr(CO) ₃	—	0
	Ar[Cr(CO) ₃] ₂	—	0

^a Indéterminé.

même donne un rendement médiocre en produit dicomplexé (40%). Selon la méthode de Strohmeier on n'a pu obtenir que la benzophénone monocomplexée avec un faible rendement (15%) [16]. En greffant sur le cycle des substituants à effets donneurs comme OH, OCH₃, NH₂ pour compenser l'effet attracteur du carbonyle, Besançon et coll. [17] ont pu préparer les cétones monocomplexées correspondantes. On retrouve ici aussi cet effet de compensation électronique interne. L'introduction des groupes NH₂ et N(CH₃)₂ fortement donneurs (+E), améliore considérablement le rendement (respectivement 77% et 96%). Par contre on remarque que les substituants à plus faibles effets électroniques comme CH₃ (+I, +E) et CH₃O (—I, +E) ne jouent qu'un rôle mineur au niveau de l'amélioration des rendements en produits dicomplexés. La présence des groupes attracteurs rend difficile la complexation. La *para*-chlorobenzophénone ne donne seulement que 13% de produit dicomplexé alors que le groupe NO₂ inhibe complètement la réaction. Son influence apparaît très forte car la complexation du second cycle dépourvu de NO₂ dans la molécule ne s'effectue pas non plus. On peut transposer des remarques analogues dans le cas de benzhydrols substitués (Tableau 4).

L'influence de l'effet des substituants apparaît de façon plus précise quand on compare la proportion relative des composés monocomplexés formés issus du même précurseur. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Les deux isomères monocomplexés sont en général difficiles à séparer par chromatographie sur plaques. Ils ont été séparés dans les exemples répertoriés au Tableau 5 par cristallisation fractionnée. On constate que le groupe Cr(CO)₃ se fixe surtout sur le cycle présentant un groupe fortement donneur comme N(CH₃)₂ et que le groupe attracteur —I comme Cl rend très difficile la complexation sur le cycle portant le chlore. On remarque également que le groupe CH₃O (—I) apparaît plutôt comme un groupe inhibiteur, Cr(CO)₃ se fixe surtout sur le cycle non substitué. Dans la prévision de la réactivité des arènes libres les effets électroniques inductifs des substituants apparaissent donc comme très importants.

TABLEAU 5
PROPORTIONS RELATIVES OBTENUES EN DERIVES MONOCOMPLEXES

Précurseur	Produits monocomplexés formés	F(°C)	Proportions relatives ^a
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	[Cr(CO) ₃]-4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	168	62
	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅ [Cr(CO) ₃]	140	38
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	[Cr(CO) ₃]-4-CH ₃ OC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	—	22
	4-CH ₃ OC ₆ H ₅ COC ₆ H ₅ [Cr(CO) ₃]	126	78
4-ClC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	[Cr(CO) ₃]-4-ClC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	—	0
	4-ClC ₆ H ₅ COC ₆ H ₅ [Cr(CO) ₃]	110	100

^a Les proportions relatives sont déterminées par RMN.

Partie expérimentale

Les produits aromatiques de départ ont été obtenus chez Aldrich. La plupart des alcools sont obtenus par réduction des cétones par KBH₄.

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote et tous les solvants utilisés sont anhydres. Les solvants sont désignés par: E = éther diéthylique; He = hexane; Ac = acétone; Cx = CH₂Cl₂.

Les spectres de RMN ont été relevés sur Varian EM 360 dans CDCl₃ ou CD₃COCD₃ en utilisant le TMS comme référence interne. Sigles: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; md, massif mal défini; ind, indéterminé.

Les spectres IR ont été relevés sur Unicam SP1100 à l'état solide dispersé dans KBr.

Mode opératoire général

Procédé utilisant l'appareil de Strohmeier (méthode A). Dans un ballon connecté à l'appareil de Strohmeier on introduit 0.03 mol de produit à complexer, 0.045 mol de Cr(CO)₆, 50 cm³ d'éther dibutylique et 100 cm³ d'heptane. On chauffe à ébullition pendant 2 à 4 jours.

On laisse ensuite la solution se refroidir, on filtre et évapore le solvant. Le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de gel de silice Merck 7734 ou sur plaques de gel de silice Merck 7731 avec un éluant convenable (mélange E/He) pour séparer les différents produits formés. Les produits bruts obtenus sont recristallisés dans un solvant convenable.

Méthode B. Dans un ballon de 250 ml, on introduit le produit à complexer et Cr(CO)₆ dans une proportion déterminée, selon le problème à résoudre, 130 ml d'éther dibutylique et 15 ml de THF. On adapte un simple réfrigérant sur le ballon avec une entrée et sortie d'azote et on chauffe à ébullition douce pendant une durée convenable (vide infra).

Le brut réactionnel obtenu est traité comme dans le cas de l'ancienne méthode.

p-Méthoxyphénylméthanol chrome tricarbonyle. Méthode A. *p*-Méthoxyphényl méthanol (4.14 g, 0.03 mol), Cr(CO)₆ (9.9 g, 0.045 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 3/2. Alcool complexé obtenu: 3.6 g, 44%, F 65°C (E/He) jaune.

RMN (CDCl₃): cycle compl. δ 5.32 d (2), 5.86 d (2); CH₃O δ 3.83 s, CH₂ δ 4.44

s; OH δ 1.96 s. (Trouvé: C, 48.37; H, 3.66. $C_{11}H_{10}O_3Cr$ calc.: C, 48.18; H, 3.67 3.67%) (Litt. [18]).

Méthode B. *p*-Méthoxyphényl méthanol (4.14 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (7 g, 0.03 mol), durée: 2 jours. Alcool complexé obtenu: 6.6 g, 81%, F 65°C (E/He).

(p-Méthoxyphényl)-1 éthanol chrome tricarbonyle. Méthode A. *p*-Méthoxyphényl-1 éthanol (4.56 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (9.9 g, 0.045 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 3/2. Alcool complexé formé: 2.5 g, 29%, F 60°C (E/He) jaune. RMN ($CDCl_3$): cycle compl. δ 5.31 m (2), 5.90 m (2); CH_3O δ 3.83 s; CH_3 δ 1.47 d; CH δ 4.61 md, OH δ 1.86 md. (Trouvé: C, 50.13; H, 4.12. $C_{12}H_{12}O_5Cr$ calc.: C, 50.00; H, 4.20%.)

Méthode B. *p*-Méthoxyphényl-1 éthanol (4.56 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (6.6 g, 0.03 mol), durée: 2 jours. Alcool complexé formé: 6.7 g, 78%, F 60°C (E/He).

p-Méthoxyphényl-2 propanol-2 chrome tricarbonyle. Méthode A. *p*-Méthoxyphényl-2 propanol-2 (4.98 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (9.9 g, 0.045 mol), durée: 3 jours, éluant E/He 1/2. On isole deux produits: Fraction de tête: $(p-CH_3OC_6H_4-C(CH_3)=CH_2)Cr(CO)_3$, 1.8 g, 20%, F 96°C (E/He) jaune. RMN ($CDCl_3$) cycle compl. δ 5.32 d (2), 5.95 d (2); CH_3O δ 3.85 s; CH_3 δ 2.05 s; $=CH_2$ δ 5.21 s et δ 5.52 s. (Trouvé: C, 54.75; H, 4.27. $C_{13}H_{12}O_4Cr$ calc.: C, 54.93; H, 4.25%.) Fraction de queue: $[p-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OH]Cr(CO)_3$ (1.3 g, 15%, F 85°C (E/He) jaune. RMN ($CDCl_3$) cycle compl. δ 5.35 d (2); 6.12 d (2); CH_3O δ 3.92; CH_3 δ 1.58 s; OH δ 1.75 s. (Trouvé: C, 51.55; H, 4.75. $C_{13}H_{14}O_5Cr$ calc.: C, 51.66; H, 4.67%.)

Méthode B. *p*-Méthoxyphényl-2 propanol-2 (4.98 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (6.6 g, 0.03 mol), durée: 2 jours. Produits isolés: $(p-CH_3OC_6H_4C(CH_3)=CH_2)Cr(CO)_3$, 2.67 g, 31%, F 96°C (E/He); $[p-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OH]Cr(CO)_3$, 5.5 g, 61%, F 85°C (E/He).

Benzhydrol chrome tricarbonyle et benzhydrol bis-chrome tricarbonyle.

Méthode A. Benzhydrol (5.5 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (9.9 g, 0.045 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 1/1. Alcool complexé obtenu: $(C_6H_5CHOHC_6H_5)Cr(CO)_6$, 3.4 g, 33%, F 105°C (E/He) jaune. RMN ($CDCl_3$) cycle compl. δ 5.45 md (4), δ 5.9 md (1); C_6H_5 δ 7.62 s; CH δ 5.67 d, OH δ 2.52 d. (Trouvé: C, 60.08; H, 3.79. $C_{16}H_{12}O_4Cr$, calc.: C, 60.00; H, 3.78%. (Litt. [19]).

Méthode B. Benzhydrol (5.52 g, 0.03 mol), $Cr(CO)_6$ (6.6 g, 0.03 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: $(C_6H_5CHOHC_6H_5)Cr(CO)_3$, 5.66 g, 59%, F 105°C (E/He). Fraction de queue: $C_6H_5CHOHC_6H_5[Cr(CO)_3]_2$, 2.4 g, 18%, F 160°C (E/He). RMN ($CDCl_3$) cycle compl. δ 5.58 md (8), δ 5.85 md (2); CH δ 5.32 d; OH δ 2.64 d. (Trouvé: C, 50.14; H, 2.71. $C_{19}H_{12}O_7Cr_2$ calc.: C, 50.00; H, 2.65%.)

Tous les produits complexes suivants ont été préparés selon la méthode B.

Triphénylméthanol bis-chrome tricarbonyle. Triphénylméthanol (5.20 g, 0.02 mol), $Cr(CO)_6$ (8.8 g, 0.04 mol), durée: 4 jours. Le brut obtenu est pratiquement pur la recristallisation dans Ac/He donne 9.22 g de $(C_6H_5)_3[Cr(CO)_3]_2$ se décomposant vers 255°C, 87%, jaune. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.68 md (5), 6.15 md (5), C_6H_5 δ 7.73 md; CH δ 2.89 s. (Trouvé: C, 55.91; H, 3.32. $C_{25}H_{16}O_7Cr_2$ calc.: C, 56.39; H, 3.03%.)

Diphénylamine chrome tricarbonyle et diphénylamine bis-chrome tricarbonyle.

Diphénylamine (1.69 g, 0.01 mol), $Cr(CO)_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 4 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: $(C_6H_5NHC_6H_5)Cr(CO)_3$,

0.65 g, 21%, 173°C (Cx/He), jaune. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.18 t (1), 5.50 d (2), 6.02 t (2), C_6H_5 δ 7.56 m; $\text{NH}\delta$ 7.86 md. (Trouvé: C, 59.12; H, 3.59; N, 4.59, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{CrN}$ calc.: C, 59.02; H, 3.63; N, 4.58%)
 Fraction de queue: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5)[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 3.33 g, 76%, F 200°C (Cx/He), jaune. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.38 m (2), 5.95 m (8); NH δ 7.92 md. (Trouvé: C, 48.62; H, 2.47; N, 3.12. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cr}_2\text{N}$. calc. C, 48.99; H, 2.51; N, 3.17%. (Litt. [15]: 61%).

Triphénylméthane chrome tricarbonyle et triphénylméthane bis-chrome tricarbonyle. Triphénylméthane (2.44 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 2/1. Produits isolés: Fraction de tête: triphénylméthane chrome tricarbonyle, 2.20 g, 58%, F 167°C (E/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.46 m; C_6H_5 δ 7.58 md. (Trouvé: C, 69.30; H, 4.32. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cr}$ calc.: C, 68.47; H, 4.38%.). Fraction de queue: triphénylméthane bis-chrome tricarbonyle, 1.24 g, 24%, F 228°C (Cx/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.49 m; C_6H_5 δ 7.53 m; CH δ 4.92 s. (Trouvé: C, 58.25; H, 3.19. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_6$ calc.: C, 57.16; H, 3.20%.)

Diphénylméthane chrome tricarbonyle et diphénylméthane bis-chrome tricarbonyle. Diphénylméthane (2.52 g, 0.015 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (6.6 g, 0.03 mol), durée: 4 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: diphénylméthane chrome tricarbonyle, 0.5 g, 11%, F 100°C (E/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.50 m; C_6H_5 δ 7.59 s; CH_2 δ 3.88 s. (Trouvé: C, 62.95; H, 3.96. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cr}$ calc.: C, 63.15; H, 3.97%. (Litt. [5]). Fraction de queue: diphénylméthane bis-chrome tricarbonyle 5.36 g, 81%, F 158°C (Cx/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.56 m, CH_2 δ 3.62 s. (Trouvé C, 51.55; H, 2.53. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_6$ calc.: C, 51.82; H, 2.75) (Litt. [15]).

Biphényle chrome tricarbonyle et biphényle bis chrome tricarbonyle. Biphényle (1.54 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 4 jours, éluant Cx/He 1/2. Produits isolés: Fraction de tête: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.48 g, 51%, F 85°C (Cx/He) jaune. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 6.08 m; C_6H_5 δ 7.85 m. (Trouvé: C, 61.92; H, 3.47. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cr}$. calc.: C, 62.07; H, 3.47%.). Litt. [13]). Fraction de queue: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$, 2.10 g, 47%, F 220°C, orange. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 6.12 m; 6.37 m. (Trouvé: C, 50.67; H, 2.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cr}_2$ calc.: C, 50.71; H, 2.36%.). (Litt. [15]: 55%).

Diphényléthylène-1,1 chrome tricarbonyle et diphényléthylène-1,1 bis-chrome tricarbonyle. Diphényl-1,1 éthylène (1.8 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 3 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.6 g, 50%, F 101°C (Cx/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.52 m; C_6H_5 δ 7.66 s, CH_2 δ 5.67 s, 5.90 s. (Trouvé: C, 63.81; H, 3.63. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cr}$ calc.: C, 64.55; H, 3.82%.). Fraction de queue: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2]-[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 2.00 g, 44%, F 174°C (Cx/He), orange. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.64 m, CH_2 δ 6.00 s. (Trouvé: C, 53.83; H, 2.82. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cr}_2$ calc.: C, 53.11; H, 2.67%.)

Benzophénone chrome tricarbonyle et benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Benzophénone (1.82 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 3 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.6 g, 55%, F 89°C (E/He), orange. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.01 t (2), 5.84 t (1), 6.25 d (2); C_6H_5 δ 7.95 m. IR $\nu(\text{CO})$ 1664 cm^{-1} . (Trouvé: C, 60.87; H, 3.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 60.38; H, 3.17%.). (Litt. [19]: 18%). Fraction de queue: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5)[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 1.6 g, 35%, F 168°C (Cx/He), rouge. RMN

(CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.92 t (4), 6.28 t (2), 6.62 d (4). IR $\nu(\text{CO})$ 1661 cm^{-1} . (Trouvé C, 50.12; H, 2.35. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Cr}_2$ calc.: C, 50.23; H, 2.21%.) (Litt. [20]: 43%).

Diphénylacétonitrile chrome tricarbonyle et diphénylacétonitrile bis chrome tricarbonyle. Diphénylacétonitrile (1.93 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (6.6 g, 0.03 mol), durée: 1 jour, éluant E/He 2/1. Produits isolés: Fraction de tête:

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}]\text{Cr}(\text{CO})_3$, 0.55 g, 17%, F 94°C (E/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.52 m (4), 5.80 m (1); C_6H_5 δ 7.70 s; CH δ 5.07 s. (Trouvé: C, 61.24; H, 3.41; N, 4.29. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{CrN}$ calc.: C, 62.01; H, 3.37; N, 4.25%.) Fraction de queue: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}][\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 0.45 g, 10%, F 166°C (Cx/He), jaune. RMN (CD_3COCD_3), cycle compl. δ 6.03 m, 6.27 m. (Trouvé: C, 51.16; H, 2.43; N, 2.94. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cr}_2\text{N}$ calc.: C, 51.62; H, 2.38; N, 3.01%.)

Diméthylamino-4 benzophénone chrome tricarbonyle et diméthylamino-4 benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Diméthylamino-4-benzophénone (1.13 g, 0.005 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 2/1. Produits isolés:

Fraction de tête: mélange de 4-diméthylaminobenzophénone chrome tricarbonyle, 130 mg, 7%. La cristallisation fractionnée dans Cx/He a permis de séparer les deux composés monocomplexés: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$, F 168°C, orange. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.08 d (2), 6.50 d (2); C_6H_5 δ 7.98 m (5); CH_3 δ 3.10. IR $\nu(\text{CO})$ 1655 cm^{-1} . (Trouvé: C, 61.04; H, 4.18; N, 4.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{CrN}$ calc.: C, 59.83; H, 4.18; N, 3.87%.) $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, F 140°C, orange. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.67 m (3), 6.25 m (2), C_6H_4 δ 6.96 d (2), 8.21 d (2); CH_3 δ 3.21. IR $\nu(\text{CO})$ 1645 cm^{-1} . Trouvé: C, 59.33; H, 4.16; N, 3.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{CrN}$ calc.: C, 59.88; H, 4.18; N, 3.87%.)

La comparaison entre le spectre RMN du mélange et le spectre des produits purs ont permis de déterminer la proportion entre les deux composés: 168°C/140°C 62/38. Fraction de queue: $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5][\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 2.25 g, 91%, F 215°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) C_6H_5 δ 6.00 m (3), 6.53 m (2); C_6H_4 δ 5.49 d (2), 6.72 d (2); CH_3 δ 3.18 s. IR $\nu(\text{CO})$ 1648 cm^{-1} . (Trouvé: C, 50.61; H, 2.99; N, 2.64. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Cr}_2\text{N}$ calc. C, 50.71; H, 3.04; N, 2.81%.)

Amino-4 benzophénone chrome tricarbonyle et amino-4 benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Amino-4 benzophénone (0.99 g, 0.005 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 2/1. Produits isolés: Fraction de tête: mélange des deux composés monocomplexés, 0.35 g, 21%. Cristallisation fractionnée dans Cx/He: $(\text{CO})_3\text{Cr H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$, F 177°C, rouge. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.45 d (2), 6.54 d (2), C_6H_5 δ 7.97 m, NH_2 δ 6.00 md. IR $\nu(\text{CO})$ 1635 cm^{-1} . (Trouvé: C, 56.44; H, 3.77; N, 4.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{CrN}$ calc.: C, 57.49; H, 3.62; N, 4.19%.) (Litt. [21]). $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, non isolable. Fraction de queue: $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5)[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, 1.81 g, 77%, F 183°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) C_6H_5 δ 6.00 m (4), 6.52 m (2); C_6H_4 δ 5.47 d (2), 6.72 d (2); NH_2 δ 6.00. IR $\nu(\text{CO})$ 1640 cm^{-1} . (Trouvé: C, 49.22; H, 2.48; N, 3.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cr}_2\text{N}$ calc. C, 48.62; H, 2.36; N, 2.98%.)

Diméthoxy-4,4' benzophénone chrome tricarbonyle et diméthoxy-4,4' benzophénone bis-chrome tricarbonyle.

Diméthoxy-4,4' benzophénone (1.21 g, 0.005 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 2 jours, E/He 3/1. Produits isolés: Fraction de tête: $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1 g, 52%, F 130°C (Cx/He), orange. RMN

(CDCl_3) cycle compl. δ 5.42 d (2), 6.47 d (2); C_6H_4 δ 7.28 d (2), 8.17 d (2); CH_3O δ 3.94 s, 4.05 s. IR $\nu(\text{CO})$ 1660 cm^{-1} . (Trouvé: C, 57.34; H, 3.62. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cr}$ calc.: C, 57.15; H, 3.73%.) Fraction de queue:

($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] $_2$, 0.56 g, 22%, F 210°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.78 d (2), 6.72 d (2), CH_3O δ 4.00 s. IR $\nu(\text{CO})$ 1648 cm^{-1} . Trouvé: C, 48.97; H, 2.95. $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{Cr}_2$ calc.: C, 49.04; H, 2.74%.)

Méthoxy-4 benzophénone chrome tricarbonyle et méthoxy-4 benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Méthoxy-4 benzophénone (1.7 g, 0.008 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (7 g, 0.032 mol), durée: 3 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: mélange des deux produits monocomplexés, 1.2 g 40%. Cristallisation fractionnée dans E/He: $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, F 126°C , orange. RMN (CDCl_3), cycle compl. δ 5.77 m (3), 6.28 m (2); C_6H_4 δ 7.29 d (2), 8.21 d (2); CH_3O δ 4.04 s. IR $\nu(\text{CO})$ 1663 cm^{-1} . (Trouvé: C, 58.75; H, 3.41. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cr}$ calc.: C, 58.62; H, 3.47%.) $(\text{CO})_3\text{Cr CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$, non isolable. La comparaison entre le spectre RMN du mélange et celui du composé F 126°C permet de déterminer la proportion entre les deux composés monocomplexés: F $126^\circ\text{C}/2\text{e}$ composé 78/22. Fraction de queue: ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$) [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] $_2$, 1.6 g, 41%, F 168°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.90 m, 6.25 t (1), 6.58 d (2); C_6H_4 δ 5.84 d, 6.77 d (2); CH_3O δ 4.05. IR $\nu(\text{CO})$ 1650 cm^{-1} . (Trouvé: C, 49.36; H, 2.40. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Cr}_2$ calc. C, 49.59; H, 2.49%.)

Méthyl-4 benzophénone chrome tricarbonyle et méthyl-4 benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Méthyl-4 benzophénone (1.57 g, 0.008 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (7 g, 0.032 mol) durée: 3 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: mélange des deux composés monocomplexés, 1.2 g, 45%, huile rouge. Ils ne sont pas isolables à l'état pur. RMN (CDCl_3) CH_3 δ 2.39 s et 2.55 s. Fraction de queue: ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$) [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] $_2$, 1.9 g, 50%, F 148°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) cycle compl. δ 5.88 m (4), 6.23 m (1), 6.60 m (4); CH_3 δ 2.43 s. IR $\nu(\text{CO})$ 1658 cm^{-1} . (Trouvé: C, 51.12; H, 2.64. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{Cr}_2$ calc.: C, 51.29; H, 2.58%.)

Chloro-4 benzophénone chrome tricarbonyle et chloro-4 benzophénone bis-chrome tricarbonyle. Chloro-4 benzophénone (1.08 g, 0.005 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 2 jours, éluant E/He 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: le spectre RMN a montré qu'il n'existe qu'un seul produit: Cl-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1.45 g, 83%, F 110°C (E/He), rouge. RMN (CDCl_3), cycle compl. δ 5.49 t (2), 5.83 f (1), 6.19 d (2); C_6H_4 δ 7.74 d (2), 8.04 d (2). IR $\nu(\text{CO})$ 1662 cm^{-1} . (Trouvé: C, 54.48; H, 2.54; Cl, 9.88. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{CrCl}$ calc.: C, 54.48; H, 2.57; Cl, 10.05%.) Fraction de queue: Cl-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$) [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] $_2$, 0.32 g, 13%, F 169°C (Cx/He), rouge. RMN (CD_3COCD_3) C_6H_5 δ 6.00 m, 6.55 m; C_6H_4 δ 6.12 d). IR $\nu(\text{CO})$ 1642 cm^{-1} . (Trouvé: C, 46.63; H, 1.84; Cl, 7.41. $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_7\text{Cr}_2\text{Cl}$ calc.: C, 46.69; H, 1.85; Cl, 7.25%.)

Nitro-4 benzophénone chrome tricarbonyle. Nitro-4 benzophénone (2.27 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol). On chauffe pendant 30 h, on observe beaucoup de précipité noir. Après filtration et évaporation on obtient 200 mg d'huile orange contenant plusieurs produits non identifiés.

Méthoxy-4 benzhydrol bis-chrome tricarbonyle. Méthoxy-4 benzhydrol (2.14 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 4 jours. Après filtration et évaporation le brut réactionnel est solubilisé dans l'éther puis précipité par hexane. On obtient 4.52 g (93%) de 4-méthoxybenzhydrol bis-chrome tricarbonyle, F

152°C (E/He). RMN (CD_3COCD_3). CH_3I δ 3.93 s; cycle compl. δ 6.0 m; CH et OH: ind. (Trouvé: C, 50.92; H, 3.24. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Cr}_2$ calc.: C, 51.07; H, 3.00%.)

Méthyl-4 benzhydrol bis-chrome tricarbonyle. Méthyl-4 benzhydrol (1.98 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 4 jours. Après filtration et évaporation, le brut réactionnel est solubilisé dans Cx/E puis précipité par de l'hexane. On obtient 4.33 g (92%) de méthyl-4 benzhydrol bis-chrome tricarbonyle, F 166°C (E/He). RMN (CD_3COCD_3) CH_3 δ 2.23 s; cycle compl. δ 6.0 m; CH et OH: ind. (Trouvé: C, 51.31; H, 3.13. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cr}$ calc. C, 52.87; H, 3.10%.)

Chloro-4 benzhydroichrome tricarbonyle et chloro-4 benzhydrol bis-chrome tricarbonyle. Chloro-4 benzhydrol (2.18 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol), durée: 3 jours, éluant E/He: 1/1. Produits isolés: Fraction de tête: 2.17 g (61%) de produits monocomplexés, le spectre RMN montre qu'il ne contient pratiquement que Cl-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, F 97°C, jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.59 md (5), 5.89 md (1); C_6H_4 δ 7.65 s (4); CH δ 5.66 md; OH δ 2.66 d. (Trouvé: C, 53.94; H, 3.31; Cl, 9.93. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{CrCl}$ calc. C, 54.17; H, 3.13; Cl, 9.99%.) Fraction de queue: (Cl-4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$) [$\text{Cr}(\text{CO})_3$] $_2$, 1.85 g, 38%, F 172°C (Cx/He), jaune. RMN (CDCl_3) cycle compl. δ 5.76 md; CH δ 5.24 md; OH δ 2.64 md. (Trouvé: C, 47.84; H, 2.35; Cl, 7.01. $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cr}_2\text{Cl}$ calc. C, 46.50; H, 2.26; Cl, 7.22%.)

Nitro-4 benzhydrol chrome tricarbonyle. Nitro-4 benzhydrol (2.3 g, 0.01 mol), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.4 g, 0.02 mol). On chauffe pendant 1 jour, on remarque qu'il y a beaucoup de décomposition (précipités bruns). Après filtration on obtient 0.8 g d'huile orange contenant plusieurs produits non identifiés.

Références

- 1 H. Alper (Ed.), Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis Academic Press, 1976, Vol. 1; 1978, Vol. 2.
- 2 M. Semmelhack et aussi G. Jaouen, The Place of Transition Metals in Organic Synthesis, Ann. N.Y. Acad. Sci., (1977) 295, 38 et 59.
- 3 (a) B. Nicholls et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (1959) 551; (b) G. Jaouen, L. Tchissambou et R. Dabard, C.R. Acad. Sci. Paris, sér. C, 274 (1972) 654.
- 4 H. Ohno, H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata et S. Misumi, Tetrahedron Lett., (1977) 265.
- 5 D.J. Cram et D.J. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5721.
- 6 D. Seyferth et C.S. Eschbach, J. Organometal. Chem., 94 (1975) C5.
- 7 C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, Inorg. Synth., 19 (1979) 154.
- 8 W. Strohmeier, Chem. Ber., 94 (1961) 2490.
- 9 R.L. Pruett, J.E. Wyman, D.R. Rink et L. Parts, US Pat, 3378569 (1968); Chem. Abstr., 69 (1968) 77512; US Pat. 3382263 (1968); Chem. Abstr., 69 (1968) 59376.
- 10 M.D. Rausch, J. Org. Chem., 39 (1974) 1787.
- 11 W.P. Anderson, N. HSU, C.W. Stanger et B. Munson, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 249.
- 12 G. Yagupsky et M. Caiš, Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) L27.
- 13 E.O. Fischer, N. Kriebitzsch et R.D. Fischer, Chem. Ber., 92 (1959) 3214.
- 14 D.A. Brown et J.R. Raju, J. Chem. Soc., A, (1966) 1617.
- 15 R. Ercoli, F. Calderazzo et A. Alberola, Chim. Ind., 41 (1959) 975.
- 16 J. Besançon, Thèse, Dijon, 1969, p. 22.
- 17 J. Besançon et J. Tirouflet, Rev. Chim. Minér. 5 (1968) 363.
- 18 D.K. Well et W.S. Trahanovsky, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5870.
- 19 J.D. Holmes, D.A.K. Jones et R. Pettit, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 342.
- 20 D. Seyferth, J.S. Merola et C.S. Eschbach, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 4124.
- 21 A. Meyer, Ann. Chim., 8 (1973) 315.