

Journal of Organometallic Chemistry, 217 (1981) 61–77
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PREPARATION ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET CHIMIQUES DE LIGANDS ISOCYANURES FONCTIONNELS CNCOR COORDINES AU CHROME ET AU MANGANESE

P. LE MAUX, G. SIMONNEAUX et G. JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, ERA 477, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)

(Reçu le 21 janvier 1981)

Summary

A series of various functionalised isocyanide ligands CNCOR ($R = C_6H_5$, $N(CH_3)_2$, OC_2H_5 , SC_2H_5) has been prepared as chromium and manganese complexes. The IR and mass spectroscopic studies show that the presence of carbonyl function in the α position to the nitrogen results in the ligand being a better electron acceptor than CO. The strengthening of the metal-carbon bond, with respect to $M - CO$, allows access to centro-chiral complexes, but also results in a more labile chromium-arene bond, this gives a new synthetic route to $Cr(CO)_5(CNCOC_6H_5)$.

Résumé

Une série de divers ligands isocyanures fonctionnels CNCOR ($R = C_6H_5$, $N(CH_3)_2$, OC_2H_5 , SC_2H_5) a été préparée à partir de complexes du Cr et du Mn. Les études spectroscopiques IR et de masse montrent que la présence du groupe carbonyle en α de l'azote a pour conséquence de rendre l'effet électronique global de ce coordinat plus électroaccepteur que le carbonyle. Ce renforcement de la liaison métal-carbone par rapport à $M - CO$ permet l'accès à de nouveaux complexes centrochiralés, mais aussi tend à favoriser la labilisation de la liaison chrome-arène, ce qui offre une nouvelle voie de synthèse de $Cr(CO)_5(CNCOC_6H_5)$.

Introduction

Une particularité des ligands CS et CSe réside dans leur faculté d'établir une liaison métal(0)-ligand plus forte que celle du carbonyle en raison d'un meilleur pouvoir accepteur. Cette caractéristique a été confirmée à la fois sur des bases expérimentales et théoriques [1]. La découverte d'autres ligands à deux électrons présentant cette propriété insolite trouverait une application immédiate en chi-

mie organométallique dans des problèmes d'ordre synthétique et stéréochimique. Les ligands isocyanures classiques (CNCH_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, CNC_6H_5) [2] sont généralement considérés comme étant très proches des carbonyles. A la différence cependant, ainsi que l'a montré un récent calcul théorique *ab initio* dans le cas de CNCH_3 , que le niveau σ y est plus élevé et le niveau π situé plus haut que celui du carbonyle [3]. Ceci a pour conséquence immédiate, sous réserve d'une confirmation expérimentale, d'établir avec un métal de bas degré d'oxydation, une liaison $\text{M}^0\text{—CNCH}_3$ plus labile que celle M—CO . Il était intéressant de voir si, par une modification judicieuse de ces ligands isocyanures, on ne pouvait pas accéder à une nouvelle série de coordinats présentant la propriété recherchée par rapport à la référence du carbonyle. Un moyen simple a priori de diminuer la basicité de la fonction isocyanure consiste à flanquer l'azote d'un groupement électro-accepteur tel que le carbonyle. Cependant, un examen détaillé de la littérature montre que des molécules telles que CNCOC_6H_5 n'ont pas d'existence propre à la température de la pièce [4] d'où la nécessité de tenter de préparer et de stabiliser des coordinats de ce type directement sur le métal.

Dans la mesure où il a été montré que l'alkylation de complexes cyanés (par ex. AgCN , $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) [5] présentait un large spectre d'applications pour la synthèse d'alkyl ou d'aryl isocyanures sur le métal protecteur, nous avons cherché à réaliser sur les complexes aréniques du Cr des stabilisations d'isocyanures fonctionnalisés en α via l'attaque électrophile d'halogénures d'acyles sur des dérivés anioniques cyanés.

I. Synthèse

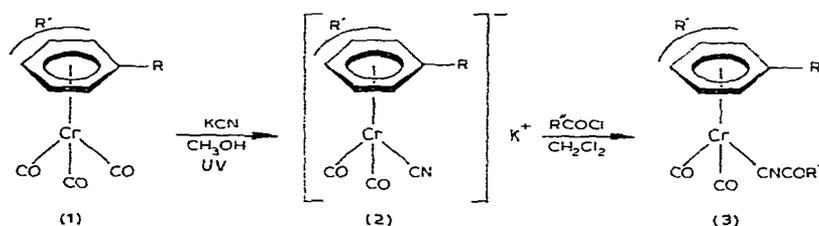
Les dérivés du benchrotrène subissent un échange photochimique de carbonyle avec divers ligands neutres à deux électrons [6]. L'occurrence d'une mono- ou disubstitution semble une fonction de la densité de charge que peut accepter le métal. Le Schéma 1 illustre le fait que cette substitution photochimique est également possible avec les ligands chargés, par exemple ici CN^- . L'irradiation de 1 dans CH_3OH en présence de KCN conduit sélectivement au monoanion 2 très sensible à l'air. Les composés 2 dans tous les cas étudiés se sont avérés suffisamment nucléophiles pour réagir avec divers réactifs électrophiles (vide infra) conduisant à des isocyanures fonctionnels stabilisés sur le métal. Dans certains cas ponctuels (par ex. $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, Schéma 1) l'anion 2 a été complètement caractérisé par voie spectroscopique (RMN et IR). Du fait de la grande sensibilité à l'oxydation des anions organométalliques de ce type nous n'avons pas cherché à faire une étude extensive de tous les intermédiaires.

On observe cependant en IR (CCl_4) deux bandes carbonyles à 1910 et 1830 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ moyen 1870 cm^{-1}) nettement déplacées vers les basses fréquences par rapport au précurseur neutre ($\nu(\text{CO})$ moyen 1950 cm^{-1}) tandis qu'en RMN les protons de l'arène résonnent dans l'ion à $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr})$ 5.82 (m, 2); 5.12 (m, 1); 4.84 (m, 2) (ppm, CD_3COCD_3) contre $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr})$ 6.45 (m, 2); 5.65 (m, 3) (ppm, CDCl_3) dans le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. Ces données (abaissement du nombre d'onde des carbonyles de l'ordre de 80 cm^{-1} et blindage des protons aréniques d'environ 0.65 ppm) sont compatibles avec une répartition de l'excès de charge négative sur l'ensemble de la molécule complexée. Ce résultat est une illustration du caractère de réservoir à électrons parfois reconnu aux

greffons organométalliques. Cette propriété a été particulièrement étudiée en série des clusters du cobalt [7]. L'entité CN elle-même est largement perturbée dans l'ion 2, en effet, la valeur du nombre d'onde $\nu(\text{CN})$ est de 2040 cm^{-1} mais passe à 2123 cm^{-1} avec le ligand CNCH_3 neutre greffé sur le même reste organométallique.

Au vu de ces modifications électroniques importantes sur l'ensemble de la molécule anionique 2, on ne saurait présumer du site d'attaque primaire de l'électrophile lors de la réaction d'acylation. On sait que très souvent celle-ci intervient sur le métal, ce que ne reflètent pas toujours la structure ces produits obtenus [8]. Dans notre cas les espèces stables à 18 électrons telles que 3 ont été isolées. Nous avons apporté par ailleurs sur un des représentants de la série $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOC}_6\text{H}_5)$ la confirmation structurale de la séquence CNCOR [9].

SCHÉMA 1



$R = \text{H}, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$; $R' = \text{H} (o, m, p), \text{CH}_3 (o, m)$; $R'' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5$

Le Tableau 1 renferme les caractéristiques spectrales dans l'infrarouge et le rendement des produits ainsi obtenus.

L'examen de ce tableau appelle quelques remarques: (1) la littérature [10] donne la séquence de nucléophilie relative suivante de quelques anions de métaux carbonyles établie en fonction de leur réactivité sur des halogénures d'alkyle $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (70 000 000) > $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3^-$ (≈ 500) > $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ (77) \approx $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ (67) > $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (1).

Dans la mesure où dans notre cas la nécessité du choix d'électrophiles activés conditionne la bonne marche de la méthode, les rendements observés montrent que les anions cyanés 2 doivent être considérés comme des nucléophiles médiocres. Signalons qu'une série d'anions du type $\text{NaM}(\text{CO})_5\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) a déjà été préparée. Ils sont apparemment stables à l'air et leur nucléophilie s'est avérée trop basse pour qu'ils soient alkylés aisément. Il a été possible, par action de l'acide chlorhydrique sur ces composés, de former le produit $\text{HNCM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) se présentant sous forme cristalline blanche volatile, intéressant car il constitue le premier complexe métal carbonyle à ligand isocyanure d'hydrogène stable [11]. Dans notre cas le phényle remplace trois carbonyles, ce qui a pour conséquence d'augmenter la densité de charge sur le métal. Nous avons par cette modification réussi à trouver un compromis acceptable entre une sensibilité à l'oxydation convenable des produits et une réactivité satisfaisante.

(2) Le rendement en produit isolé pur se situe en moyenne autour de 50% avec un minimum (10%) dans le cas $\text{CNCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$. Cette particularité reflète la plus faible électrophilie de $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$.

(3) Dans le même ordre d'idée, il faut noter qu'avec les réactifs $\text{ClCON}(\text{CH}_3)_2$,

TABLEAU 1
CARACTÉRISTIQUES IR DES COMPLEXES DE STRUCTURE 3

Produit No.	R	R	CNCOR''	Rdt. (%)	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^a
4	CO ₂ CH ₃	H	CNCOC ₆ H ₅	65	1987, 1922
5	CO ₂ CH ₃	H	CNCON(CH ₃) ₂	50	1985, 1918
6	CO ₂ CH ₃	H	CNCOOC ₂ H ₅	41	1988, 1930
7	CO ₂ CH ₃	H	CNCOSC ₂ H ₅	35	1986, 1932
8	CO ₂ CH ₃	H	CNCH ₃ ^b	75	1939, 1891
9	CO ₂ CH ₃	H	CNCOC ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>)	57	1986, 1923
10	CO ₂ CH ₃	H	CNCOC ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	10	1987, 1923
11	COCH ₃	H	CNCOC ₆ H ₅	12	1990, 1925
12	CO ₂ CO ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCOC ₆ H ₅	68	2000, 1940
13	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCOC ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>)	50	2000, 1930
14	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCON(CH ₃) ₂	63	2000, 1935
15	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCOSC ₂ H ₅	53	2000, 1940
16	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCOOC ₂ H ₅	35	2000, 1940
17	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃ (<i>p</i>)	CNCH ₂ C ₆ H ₅	53	1950, 1900
18	CO ₂ CH ₃	CH ₃ (<i>o</i>)	CNCOC ₆ H ₅	60	1990, 1920
19	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CNCON(CH ₃) ₂	45	2000, 1920
20	CO ₂ CH ₃	CH ₃ (<i>m</i>)	CNCOC ₆ H ₅	63	1990, 1920
21	CO ₂ CH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOC ₆ H ₅	45	1980, 1905
22	CO ₂ CH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCON(CH ₃) ₂	33	1980, 1900
23	CO ₂ CH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOOC ₂ H ₅	30	1990, 1920
24	OCH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOC ₆ H ₅	36	1980, 1900
25	OCH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOC ₆ H ₄ Cl (<i>p</i>)	10	1970, 1900
26	OCH ₃	OCH ₃ (<i>o</i>)	CNCOC ₆ H ₄ CH ₃ (<i>o</i>)	12	1970, 1890
27	OCH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCON(CH ₃) ₂	53	1960, 1885
28	OCH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOOC ₂ H ₅	35	1980, 1910
29	OCH ₃	OCH ₃ (<i>p</i>)	CNCOSC ₂ H ₅	31	1970, 1910
30	OCH ₃	H	CNCOC ₆ H ₅	65	1970, 1890
31	OCH ₃	H	CNCON(CH ₃) ₂	53	1970, 1890
32	H	H	CNCOC ₆ H ₅	84	1970, 1895
33	CH ₃	H	CNCOC ₆ H ₅	62	1965, 1895
34	CH ₃	CH ₃ (<i>m</i>)	CNCOC ₆ H ₅	38	1975, 1895
35	C ₂ H ₅	H	CNCOC ₆ H ₅	51	1965, 1895
36	CH(CH ₃) ₂	H	CNCOC ₆ H ₅	36	1970, 1900
37	C(CH ₃) ₃	H	CNCOC ₆ H ₅	55	1970, 1890
38	N(CH ₃) ₂	H	CNCOC ₆ H ₅	54	1950, 1880

^a Solvant CCl₄. ^b La préparation des *N*-alkylisocyanures est également possible par cette méthode.

ClCOSEt et ClCOOEt, il est nécessaire de porter le milieu réactionnel à 60°C pour obtenir des rendements convenables.

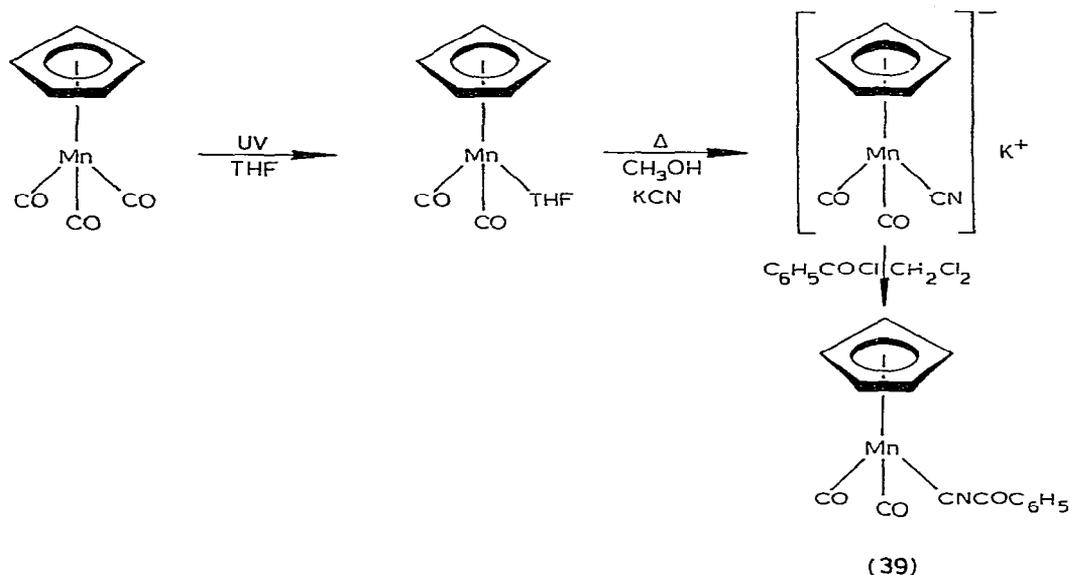
(4) La meilleure préparation du ligand CNCH₃ a été effectuée (75%) en utilisant le fluorosulfonate de méthyle (Magic méthyl) sur l'ion 2. L'emploi de l'iodure de méthyle moins réactif ne permet pas de dépasser 35%.

(5) Par ailleurs, la présence de substituants donneurs sur le cycle arénique complexé (Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, OMe) augmente considérablement la sensibilité à l'oxydation de l'intermédiaire anionique 2.

(6) Relevons que l'approche décrite ci-dessus peut-être aisément étendue à d'autres systèmes organométalliques. C'est ainsi par exemple que le composé ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂(CNCOC₆H₅) (39) (*F* = 54–55°C, Rdt. 16%) a été obtenu de façon analogue avec toutefois une légère variante pour tenir compte de la basicité différente du métal. Afin d'éviter l'échange photochimique de plus d'un

carbonyle par les ions CN^- , nous avons réalisé la monosubstitution classique par le THF d'un carbonyle pour obtenir $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ [12]. Ce dérivé réagit thermiquement avec CN^- pour conduire ensuite au produit attendu (Schéma 2).

SCHÉMA 2



II. Evaluation de l'effet global électronique des ligands isocyanures *N*-acyles par spectroscopie IR

On sait qu'en spectroscopie IR les modes de vibration des carbonyles terminaux liés au métal s'avèrent d'une utilisation immédiate pour la discussion des liaisons chimiques dans ce type de complexes [13]. En effet l'élongation de la liaison d'un groupe carbonyle coordonné se traduit par un transfert de densité électronique $\text{C} \rightarrow \text{O}$ [14]. L'occurrence de ce transfert qui est probablement localisé sur le système π (ainsi que l'indiquent des calculs utilisant les orbitales de Slater [15]) conduit à l'abaissement d'énergie des orbitales "vides" π^* du groupe carbonyle et à leur localisation accrue sur l'atome de carbone. Ces deux faits peuvent être inversés avec profit. Supposons que l'on remplace un des groupes carbonyles lié au métal par un ligand à meilleur effet donneur et à plus faible capacité acceptrice π (cas de CNCH_3 par ex., *vide supra*). Ceci a pour conséquence, par suite de la variation de charge sur le métal, d'augmenter la liaison $\text{M} \rightarrow \text{C}$ avec les ligands carbonyles restant et d'affaiblir la liaison $\text{C} \rightarrow \text{O}$. Ce dernier point se manifestera par une constante de force plus faible. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les nombres d'onde des carbonyles enregistrés pour une série homogène de complexes porteurs de ligands isocyanures. Pour tenir compte des différences de symétrie avec le complexe de référence $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (symétrie locale C_{3v} et deux types de vibration A et E) et tenter une première évaluation relative des effets électroniques de ces

TABLEAU 2

	Produit No.						
	8	1	5	4	6	7	40
$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	1939 1891	1994 1928	1985 1918	1987 1922	1988 1930	1986 1932	1992 1939
$\nu(\text{CO})$ moyen (cm^{-1})	1915	1950	1951.5	1954.5	1959	1959	1965.5
$k(\text{CO})^b$ ($\text{mdynes}/\text{\AA}$)	14.81	15.36	15.38	15.43	15.50	15.50	15.60

^a Solvant: CCl_4 . ^b $k(\text{CO})$ = constante de force calculée selon la méthode de Cotton et Kraihanzel [16].

nouveaux ligands, le $\nu(\text{CO})$ moyen * et la constante de force sont également présentés. Il y a lieu de noter cependant qu'à cause sans doute de l'environnement spatial des carbonyles dans les complexes *N*-acyl isocyanures, les bandes ne possèdent pas la symétrie parfaite d'un C_{2v} (comme par ex. dans $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$ (40) et la bande à fréquence la plus basse est élargie.

On remarque sur le Tableau 2 que l'écart entre les $\nu(\text{CO})$ moyen du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (1) et des isocyanures fonctionnels est relativement faible, tandis que le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)$ (8) est nettement différencié. Ces coordinats CO et CNCH_3 classiques sont maintenant très bien décrits [17]. Ils sont différenciés par un effet global accepteur plus intense pour le carbonyle conséquence d'une capacité d'accepteur π plus grande et d'un effet σ donneur atténué. La fonctionnalisation de l'isocyanure paraît avoir pour conséquence fondamentale de rapprocher les propriétés électroniques globales de la nouvelle entité CNCOR de celle du CO. Bien plus, dans la mesure où notre approximation spectroscopique est justifiée, on peut même envisager que certains de ces nouveaux coordinats soient situés entre le CO et le CS. Rappelons qu'il a été montré que ce ligand thiocarbonate possède à la fois un meilleur effet accepteur π et donneur σ que le carbonyle [18]. Afin d'approfondir la description de ces ligands, nous avons tenté de préciser la variation de charge sur le noyau aromatique dû à $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ (L figurant un ligand à deux électrons). 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 [19].

La valeur de σ^+ peut être calculée d'après l'équation: $\sigma^+ = 0.0877 (\nu(\text{CO}) - 1691.1)$ [19c].

Le Tableau 3 contient quelques valeurs des nombres d'onde $\nu(\text{CO})$ pour des cétones du type RCOCH_3 en solution dans le CCl_4 et les σ^+ correspondants.

Bien que cette équation ait été employée par Ware et Traylor [19c] en série aromatique, son extension en considérant $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ comme un substituant classique n'a pas été démontrée et les valeurs calculées ne doivent être considérées que comme indicatives. Cependant le $\sigma^+(\text{Cr}(\text{CO})_3)$ (+0.08) est en accord avec

* Le $\nu(\text{CO})$ moyen tient compte de la symétrie C_{2v} pour $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$.

TABLEAU 3

 $\nu(\text{CO})$ POUR DES CÉTONES DU TYPE RCOCH_3 (dans CCl_4) ET LES σ^+ CORRESPONDANTS

R	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	σ^+
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₅	1700.2	+0.80 (<i>p</i> -NO ₂)
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ CS	1695	+0.34 [Cr(CO) ₂ CS]
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ CNCOPh	1693	+0.16 [Cr(CO) ₂ CNCOPh]
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	1692.8	+0.14 (<i>p</i> -Br)
BCT	1692	+0.08 [Cr(CO) ₃]
C ₆ H ₅	1691	
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1687.5	-0.32 (<i>p</i> -CH ₃)
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ P(OPh) ₃	1687	-0.34 [Cr(CO) ₂ P(OPh) ₃]
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ P(OEt) ₃	1685	-0.53 [Cr(CO) ₂ P(OEt) ₃]
C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ PPh ₃	1683	-0.69 [Cr(CO) ₂ PPh ₃]
<i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄	1682.9	-0.72 (<i>p</i> -OCH ₃)

les résultats expérimentaux disponibles pour les attaques électrophiles [20] et avec un calcul théorique [21] montrant que la différence d'électrons π entre le benzène et le cycle complexé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est de 0.06. Pour mieux situer le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$, les σ^+ de quelques substituants familiers sont également présentés à titre de comparaison. On note que la valeur du σ^+ ($\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$), +0.16, est comprise entre celle du $\text{Cr}(\text{CO})_3$, +0.08 et celle du $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$, +0.34. Elle est très comparable à celle obtenue pour un substituant *p*-Br ($\sigma^+ = +0.14$). Par ailleurs, il est maintenant clairement établi que les phosphites et surtout les phosphines présentent un effet global nettement donneur (par suite d'un important effet σ), ce que reflète bien l'augmentation de densité électronique constatée au niveau de l'arène complexé.

Finalement, l'ensemble de ces résultats infra-rouge va dans le sens d'un effet global des ligands isocyanures fonctionnels légèrement plus accepteur que celui du carbonyle. Cette situation rend cette gamme de coordinats particulièrement privilégiée à cause de sa rareté. Bien plus, il semble que l'intensité de cet effet puisse être modulée en fonction de l'effet électronique de R dans CNCOR (effet donneur: $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{OEt} \approx \text{SEt}$) [19c]. Cette idée requiert bien sûr d'autres vérifications pour que l'on puisse prédire de façon fiable l'effet électronique global d'autres nouveaux coordinats. Nous avons tenté d'aller plus avant dans la connaissance intime des propriétés électroniques des ligands *N*-acyl isocyanures en tentant d'évaluer les effets σ et π .

III. Classification du mode de liaison $\text{Cr}^0\text{-N-Acyl isocyanure}$ à l'aide de la spectroscopie de masse

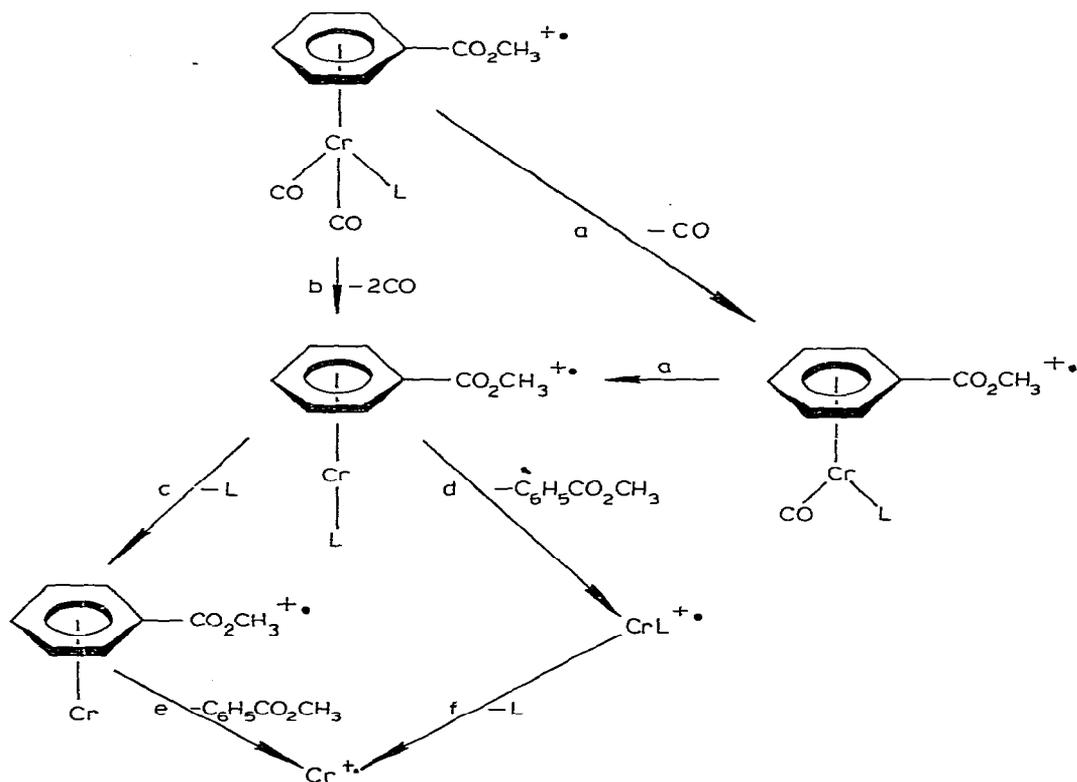
Les méthodes spectroscopiques usuelles ne permettent d'évaluer que des effets électroniques globaux des ligands et la connaissance de l'importance réelle des composantes σ et π dans les complexes des métaux de bas degré d'oxydation bien qu'essentielle reste une difficulté majeure. Une élévation du degré d'oxydation du métal dans l'organométallique, sans altération de la nature des ligands, aurait pour conséquence l'exaltation du caractère σ de la liaison au détriment de l'effet retour π métal-ligand. Cette manifestation, obtenue en

spectroscopie de masse, permet de mieux cerner l'importance relative des différents facteurs dans les composés neutres précurseurs. Cette approche qui nous a déjà permis de préciser le mode de liaison du coordinat CS [18] a été appliquée à une série homogène de complexes *N*-acyl isocyanures: $(C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2L$; $L = CNCON(CH_3)_2$, $CNCOEt$ et $CNCOSEt$. Le composé apparenté porteur du ligand bien connu $L = CNCH_3$ (meilleur donneur σ et accepteur π plus faible que le CO) a servi d'élément de référence.

Malheureusement, par suite d'une décomposition des produits dans la source dès la température de $30^\circ C$, la mesure des potentiels d'ionisation et d'apparition s'est avérée impossible. Nous nous contenterons donc d'une estimation qualitative des deux composantes de la liaison des *N*-acyl isocyanures par rapport au CO et à $CNCH_3$.

Les abondances relatives des ions issus des précurseurs répertoriés ci-dessus sont consignées dans le Tableau 7 (partie expérimentale). Les fragmentations principales des complexes à ligands $L =$ isocyanures figurent au Schéma 3. Elles sont étayées par la présence des décompositions métastables correspondantes (méthode Mike [22]).

SCHÉMA 3



$L = CNCH_3$, $CNCON[CH_3]_2$, $CNCO C_6H_5$, $CNCO_2 C_2H_5$, $CNCO SC_2H_5$

Contrairement à ce qui se passe en série chrome tricarbonylée où l'on observe généralement la perte directe de deux carbonyles au départ de l'ion molé-

TABLEAU 4

Effet global accepteur	CNCOR > CO > CNCH ₃
Effet σ donneur	CNCH ₃ ~ CNCOR > CO
Effet π accepteur	CNCOR > CO > CNCH ₃

culaire, la réalité de la voie (a) (perte d'un seul carbonyle) a pu être prouvée dans tous les cas étudiés. L'absence générale de l'ion radical $[(C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2]^+$ résultant de la perte de l'isocyanure est remarquable. La fragmentation chrome-isocyanure n'intervient toujours qu'après le départ des deux carbonyles. Ceci traduit une rupture des liaisons Cr—CO nettement plus aisée dans les ions concernés. De plus à partir des ions radicalux $[(C_6H_5CO_2CH_3)CrL]^+$ on assiste à une élimination compétitive des ligands arénique et isocyanure conduisant à la fois à $[(C_6H_5CO_2CH_3)Cr]^+$ et $[CrL]^+$ selon (c) et (d) respectivement. Ceci a particulièrement été bien établi pour $L = CNCH_3$, $CNCON(CH_3)_2$ et $CNCOC_6H_5$. L'explication de ce comportement, à savoir liaison forte métal— isocyanure dans l'ion, tient à importance des effets σ dans ces coordinats. La réalité d'un tel état de fait est bien connue dans le cas de $CNCH_3$ et l'on peut arguer de ceci que la présence du groupe carbonyle en α de l'azote dans les autres ligands étudiés ne modifie pas fondamentalement cette composante bien que sa valeur reste à préciser. Ce résultat est important car l'on sait que globalement ($\sigma + \pi$) l'effet des isocyanures fonctionnels est plus accepteur que celui du CO. Or, si la composante σ y est plus forte que celle du CO, le caractère d'accepteur π de ces ligands ne peut être aussi que plus accentué par rapport à celui du CO. En ceci les *N*-acyl isocyanures ressemblent au CS mais avec un effet plus atténué. Pour une interprétation théorique quantitative on se reportera à la référence 3.

L'essentiel de ces résultats est résumé au Tableau 4.

IV. Application chimique des propriétés électroniques des ligands *N*-acyl isocyanures

Il ressort des discussions précédentes que les ligands *N*-acyl isocyanures présentent une certaine analogie avec le groupe CS. Il était intéressant de voir si cette similitude partielle pouvait se traduire par un comportement comparable sur le plan de la réactivité chimique. Rappelons les deux propriétés essentielles du groupe CS à cet égard:

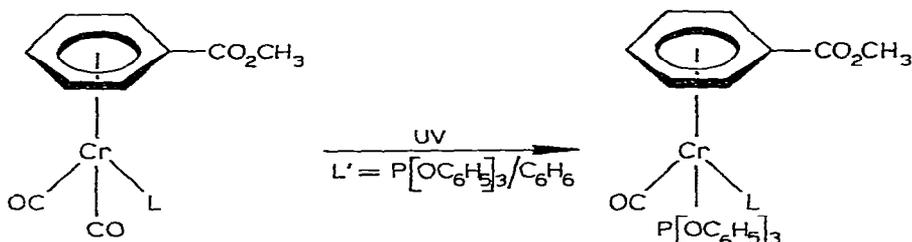
(a) Accès aux métaux chiraux. On sait que l'une des principales questions qui se pose dans ce domaine concerne l'introduction successive et sélective de chacun des ligands différents entourant le métal. Seul à ce jour en série du chrome(0) le ligand CS a pu être de quelque utilité [23].

(b) Labilisation de l'arène à travers le métal. Cet affaiblissement de la liaison Cr—arène déjà visible par un allongement de la distance métal—cycle, 1.730 Å pour $Cr(CO)_2(CS)$, et 1.714 Å pour $Cr(CO)_3$, est confirmé par la préparation aisée de $Cr(CO)_5(CS)$ par déplacement de l'aromatique à l'aide d'oxyde de carbone [24].

Dans notre cas, les données IR semblent indiquer que les effets sont moins

prononcés et la probabilité de préparer des métaux chiraux diminue d'autant. Une vérification expérimentale a donc été réalisée, d'autant plus que la comparaison des fréquences IR dans l'état fondamental pour la prévision de la photoabilité des ligands dans l'état excité peut s'avérer être sujette à caution [25]. Nous avons donc tenté de réaliser l'échange sélectif de ligands figurant au Schéma 4.

SCHÉMA 4



(41, $L = \text{CNCON}[\text{CH}_3]_2$, 42, $L = \text{CNCOC}_6\text{H}_5$, 43, $L = \text{CNCOSC}_2\text{H}_5$)

Dans tous les cas étudiés à partir des complexes $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ (même avec $L = \text{CNCON}(\text{CH}_3)_2$, le plus proche du CO) nous avons réussi l'échange photochimique d'un des carbonyles par une phosphite pour finalement obtenir les composés du type $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})\text{LL}'$ à chiralité centrée sur le métal avec des rendements de l'ordre de 25%. Il n'a jamais été possible de mettre en évidence le composé $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$. Si $L = \text{CNCH}_3$, on assiste alors à la substitution du ligand isocyanure par $\text{P}(\text{OPh})_3$. Ceci est le reflet chimique du renforcement de la liaison métal-isocyanure fonctionnel par rapport à la liaison métal-carbonyle. L'intérêt de ces nouveaux ligands du point de vue de la stéréochimie apparaît ainsi immédiatement [26].

La spectrographie de masse a montré une compétition dans la rupture des liaisons Cr-arène et Cr-isocyanure dans l'ion mais ce résultat ne préjuge en rien du comportement du produit neutre dans des conditions de libération de l'arène.

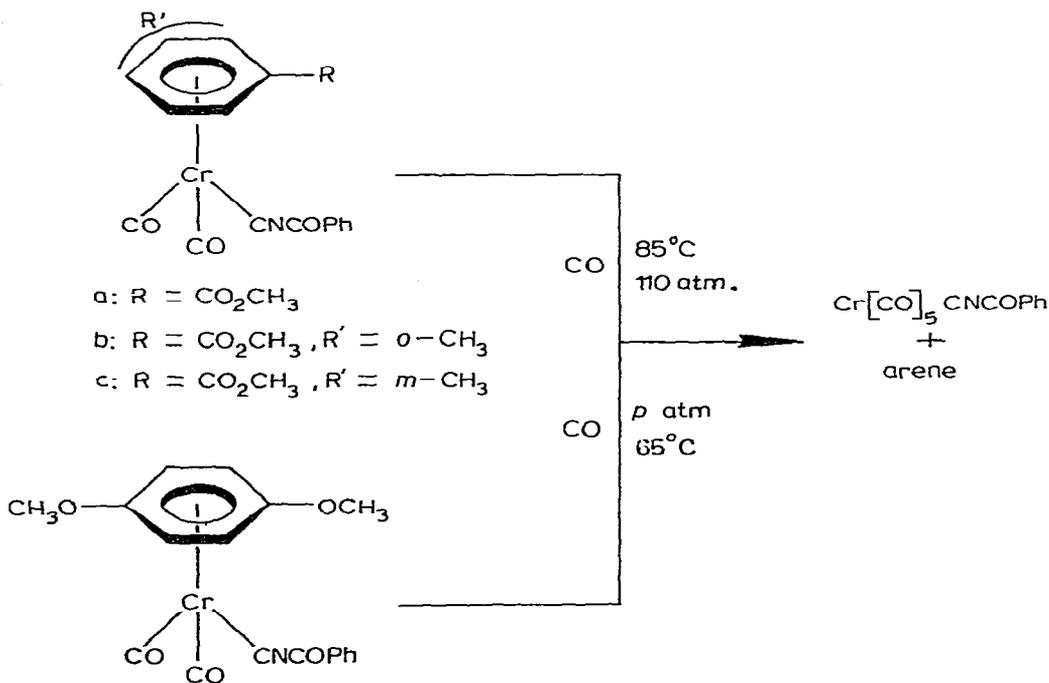
On sait que la distance moyenne plan de l'arène chrome constitue un critère de force relative des liaisons métal-cycle. A la réserve cependant que le cycle ne soit pas trop déformé et qu'alors le plan moyen des atomes ait une signification. Ci-dessous sont répertoriées les distances mesurées à partir des structures RX effectuées pour une série homogène $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ [27]:

L					
	CSe	CS	CNCOPh	CO	PPh ₃
distances Cr-Arène (Å)	1.742	1.730	1.724	1.714	1.695

La valeur mesurée pour CNCOPh situe ce ligand entre CS et CO, donc est cohérente avec les autres résultats et laisse penser à la possibilité d'une certaine

labilisation de l'arène lorsque le CO est remplacé par CNCOPh. Une série d'essais de labilisation d'arènes a été réalisée. Dans une première expérience, une solution de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ dans l'acétone est mise sous pression de CO à 85°C (110 atm.) pendant 5 h. On note alors la formation de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ ($F = 85^\circ\text{C}.$) mais il reste à peu près 40% du produit de départ non transformé. Tandis qu'avec le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$, la formation de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$ est totale, avec le greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ on récupère le complexe arénique inchangé. Si on refait la même expérience mais avec des composés *ortho* ou *mé*ta substitués, par ex. $(\eta^6\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{-1-CH}_3\text{-2-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ et $(\eta^6\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{-1-CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ la réaction est complète au bout de 5 h. La substitution supplémentaire sur le cycle arénique a accru la facilité de départ de l'arène. Nous avons tenté d'améliorer cet effet de substituant. Ainsi, nous avons pu à partir d'une solution de $(\text{OCH}_3)_2\text{-1,4-(C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ dans le THF à ébullition, sous CO à pression ordinaire, préparer le complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ (Schéma 5).

SCHÉMA 5



En sus d'établir que la libération de l'arène s'effectue dans des conditions où le ligand CNCOC_6H_5 préserve son identité, ces réactions de substitution facile par trois groupes carbonyles offrent une nouvelle voie de synthèse aux complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOR})$ avec des rendements convenables. Il peut aussi être imaginé que l'espèce coordinativement insaturée résultant de la libération, probablement par étapes, de l'arène conduite dans des conditions différentes non plus à des espèces stables mais à des intermédiaires à activité catalytique potentielle [28].

Ces quelques expériences préliminaires montrent en outre que:

(a) le ligand CNCOPh rend la libération de l'arène plus aisée qu'avec un CO mais moins facile qu'avec un CS.

(b) la facilité de départ de l'arène peut être accrue par des substituants placés sur celui-ci.

(c) Cette labilisation semble encore favorisée par la présence d'hétéroatome en α du cycle complexé.

Ces phénomènes se sont d'ailleurs révélés prometteurs en catalyse et ont ainsi trouvé leur épanouissement [29].

Partie expérimentale

Préparation des complexes chrome tricarbonyle

Les composés arène chrome tricarbonyle utilisés ici ont déjà été décrits. Nous les avons préparés en nous servant de la méthode de Pauson [30].

Préparation de complexes à ligand CNCOR ($R = C_6H_5$, C_6H_5Cl (*para*), $C_6H_5CH_3$ (*para*), $N(CH_3)_2$, OC_2H_5 , SC_2H_5)

Cas des complexes du chrome. La synthèse de ces complexes du chrome s'effectue en deux étapes principales. La première, commune à tous les cas de la série arène chrome tricarbonyle, comporte l'échange d'un carbonyle par CN^- dans une cellule spéciale qui permet d'effectuer l'irradiation UV (lampe HANAU TQ 150) sous un courant d'azote continu. Il faut noter que les temps d'irradiation sont diminués presque de moitié (45 min contre 1 h 30 pour une quantité de produit de 1.5 g) avec des groupes donneurs sur le cycle arénique par rapport aux groupes accepteurs.

La deuxième étape consiste en l'addition du réactif halogénure d'acyle: C_6H_5COCl , $(CH_3)_2NCOCl$, $ClCO_2C_2H_5$, $ClCOSC_2H_5$. Nous détaillons à titre d'exemple l'action du chlorure de benzoyle sur le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle.

Une solution de 1.5 g de benzoate de méthyle chrome tricarbonyle (5.5 mmol) et de 1 g de cyanure de potassium (22.2 mmol) dans 250 ml de méthanol est désaérée sous courant d'azote pendant 15 min dans la cellule d'irradiation puis irradiée pendant 1 h 30. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie couche mince de gel de silice (CCM). Le solvant est évaporé sous vide et on additionne successivement sous azote 2 g de chlorure de benzoyle (14.2 mmol) et 15 à 20 ml d'acétone sur l'anion $(\eta^6-C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2CN^-$ restant dans le ballon. La solution est passée sur une petite colonne de gel de silice (éluant: dichlorométhane ou éther) pour éliminer les produits de dégradation. Après purification par chromatographie couche épaisse (C.C.E.) (gel de silice, éluant: éther/éther de pétrole, 1/4) pour ainsi séparer le reste de produit de départ tricarbonyle et certains produits secondaires *, on isole 1.3 g de produit brut $(\eta^6-C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2(CNCOPh)$ (Rdt. 65%). Le produit recristallisé dans un mélange éther/pentane précipite sous forme de cristaux rouges ($F = 77^\circ C$).

Avec le chlorure de benzoyle *para* chloré, le même principe expérimental reste applicable. Cependant avec les autres halogénures d'acyle tels que

* L'un des produits résulte d'une attaque électrophile de $C_6H_5CO^+$ sur le cycle arénique du complexe anionique $(\eta^6-C_6H_5CO_2CH_3)Cr(CO)_2CN^-$.

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES ISOCYANURES FONCTIONNELS

Produit No.	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.) (%))		
			C	H	N
4	$C_{18}H_{13}CrNO_5$	78	57.24 (57.60)	3.52 (3.46)	3.86 (3.73)
5	$C_{14}H_{14}CrN_2O_5$	89	48.98 (49.12)	4.03 (4.09)	8.81 (8.18)
6	$C_{14}H_{13}CrNO_6$	37	45.11 (46.97)	3.54 (3.79)	4.54 (4.08)
7	$C_{14}H_{13}CrNO_5S$	29	46.72 (46.79)	3.94 (3.62)	4.05 (3.89)
8	$C_{12}H_{11}CrNO_4$	125	50.47 (50.52)	3.95 (3.85)	4.61 (4.91)
9	$C_{18}H_{12}CrNO_5Cl$	88	52.79 (52.74)	2.97 (2.93)	3.56 (3.41)
10	$C_{19}H_{15}CrNO_5$	74	58.87 (58.61)	3.67 (3.85)	3.52 (3.59)
11	$C_{18}H_{13}CrNO_4$	49	60.43 (60.16)	3.37 (3.62)	3.59 (3.89)
12	$C_{20}H_{15}CrNO_7$	121	55.08 (55.42)	3.46 (3.03)	3.23 (3.23)
13	$C_{20}H_{14}CrNO_7Cl$	112	51.49 (51.33)	(3.46) (2.99)	2.77 (2.99)
14	$C_{16}H_{15}CrN_2O_7$	117	48.31 (48.12)	4.04 (3.75)	7.36 (7.01)
15	$C_{16}H_{15}CrNO_7S$	54	46.52 (46.04)	3.57 (3.59)	3.11 (3.35)
16	$C_{16}H_{15}CrNO_8$	73	47.94 (47.89)	3.67 (3.74)	3.06 (3.49)
17	$C_{20}H_{17}CrNO_6$	110	57.64 (57.27)	4.13 (4.05)	2.89 (3.34)
18	$C_{19}H_{15}CrNO_5$	54	58.85 (58.61)	3.77 (3.85)	3.86 (3.59)
19	$C_{15}H_{16}CrN_2O_5$	62	50.96 (50.56)	4.54 (4.49)	7.92 (7.86)
20	$C_{19}H_{15}CrNO_5$	61	58.84 (58.61)	4.47 (3.85)	4.01 (3.59)
21	$C_{19}H_{15}CrNO_6$	81	56.48 (56.29)	4.45 (3.70)	3.69 (3.45)
22	$C_{15}H_{16}CrNO_6$	104	48.05 (48.39)	4.33 (4.30)	7.33 (7.53)
23	$C_{15}H_{15}CrNO_7$	73	47.91 (48.25)	4.11 (4.02)	3.33 (3.75)
24	$C_{18}H_{15}CrNO_5$	59	57.17 (57.29)	4.25 (3.98)	3.72 (3.71)
25	$C_{18}H_{14}CrNO_5Cl$	91	52.66 (52.49)	3.81 (3.40)	3.09 (3.40)
26	$C_{19}H_{17}CrNO_5$	93	58.49 (58.31)	4.60 (4.35)	3.69 (3.58)
27	$C_{14}H_{16}CrN_2O_5$	78	48.82 (48.84)	4.64 (4.65)	8.52 (8.14)
28	$C_{14}H_{15}CrNO_6$	72	48.60 (48.69)	4.59 (4.34)	4.48 (4.05)
29	$C_{14}H_{15}CrNO_5S$	75	46.18 (46.53)	4.36 (4.15)	3.74 (3.74)
30	$C_{17}H_{13}CrNO_4$	74	58.54 (58.78)	3.46 (3.74)	3.91 (4.03)
31	$C_{13}H_{14}CrN_2O_4$	85	49.71 (49.68)	4.83 (4.45)	8.80 (8.91)

TABLEAU 5 (suite)

Produit No.	Formule	F(°C)	Analyse (Trouvé (calc.) (%))		
			C	H	N
32	C ₁₆ H ₁₁ CrNO ₃	104	60.90 (60.56)	3.04 (3.47)	4.12 (4.41)
33	C ₁₇ H ₁₃ CrNO ₃	51	61.68 (61.63)	3.95 (3.92)	4.47 (4.22)
34	C ₁₈ H ₁₅ CrNO ₃	60	62.40 (62.60)	4.52 (4.34)	3.96 (4.05)
35	C ₁₈ H ₁₅ CrNO ₃	48	62.42 (62.60)	4.41 (4.34)	4.09 (4.05)
36	C ₁₉ H ₁₇ CrNO ₃	41	63.88 (63.51)	4.57 (4.73)	3.73 (3.89)
37	C ₂₀ H ₁₉ CrNO ₃	50	63.80 (64.34)	5.03 (5.09)	3.55 (3.75)
38	C ₂₀ H ₂₀ CrN ₂ O ₃	73	62.16 (61.85)	4.95 (5.15)	6.77 (7.21)

CiCOC₆H₅CH₃ (*para*), CiCON(CH₃)₂, CiCOOC₂H₅, CiCOSC₂H₅, il faut apporter quelques petites modifications durant la 2ème étape. Par exemple, avec le chlorure de diméthyl-carbamyle, que l'on fait réagir sur le même anion (η^6 -C₆H₅-CO₂CH₃)Cr(CO)₂CN⁻, on constate que pour améliorer la réactivité de l'anion et le rendement de la manipulation il faut: (a) ajouter 4 g de chlorure de diméthyl-carbamyle (37.2 mmol); (b) chauffer après addition de l'halogénure et de l'acétone à une température de l'ordre de 60°C pendant environ 10 min.

Ensuite le traitement est identique au cas précédent. On obtient ainsi 0.95 g de produit (η^6 -C₆H₅CO₂CH₃)Cr(CO)₂[CNCON(CH₃)₂] (Rdt. 50%). Après recristallisation dans un mélange éther/éther de pétrole le composé se présente sous forme d'aiguilles oranges (F = 89°C).

Les caractéristiques physiques de tous les isocyanures fonctionnels synthétisés sont rassemblées dans le Tableau 5.

Cas des complexes du manganèse. Nous nous sommes limités à l'action du chlorure de benzoyle. Une solution de 1.5 g (7.3 mmol) de cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle dans 250 ml de THF, préalablement désaérée pendant 15 min sous azote, est irradiée pendant 2 h pour donner le complexe instable (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂(THF) de couleur rouge. On évapore sous vide le THF puis on ajoute sous azote une solution de 0.7 g (10.7 mmol) de cyanure de potassium dans 100 ml de méthanol désaéré au résidu restant dans le ballon.

Le mélange réactionnel sous agitation magnétique est amené à douce ébullition. La solution passe du jaune brun au jaune orange ce qui est l'indice d'un échange thermique entre le THF, ligand faiblement lié, et le CN⁻ pour conduire au composé anionique (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂CN⁻. Après une heure, le chauffage est arrêté et le méthanol évaporé sous vide. Puis 0.5 g (3.5 mmol) de chlorure de benzoyle et 15 ml de dichlorométhane désaéré sont additionnés successivement dans le ballon. La réaction est immédiate et la solution d'aspect trouble est filtrée sur une petite colonne de gel de silice (éluée à l'éther ou au dichlorométhane) pour éliminer les produits de dégradation. Le produit est purifié par CCE (éluant: éther/éther de pétrole, 1/4) et on récupère 0.35 g de (η^5 -C₅H₅)Mn-

$(\text{CO})_2(\text{CNCOC}_6\text{H}_5)$ (Rdt. 16%) ensuite recristallisé dans un mélange éther/éther de pétrole ($F = 54-55^\circ\text{C}$).

Les caractéristiques des produits figurent au tableau 6

Infra-rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Beckman IR 12 pour les produits **3** à **10** sur lesquels a reposé l'étude infra-rouge (voir Tableau 1, partie théorique). Tous les autres spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Unicam SP 1100 (solvant: CCl_4) (voir Tableau 1)

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Varian MAT 311. La température de la source varie selon les cas entre 90 et 125°C .

Les transitions métastables ont été mises en évidence par la méthode Mike [22]. L'étude a comporté en série arénique sur les produits **4** à **8** et nous reportons dans le Tableau 7 les abondances relatives des différents ions lors du processus de fragmentation.

Préparation des complexes à chiralité centro-métallée utilisant le ligand *N*-acyl isocyanure

Une solution de 0.8 g (2.1 mmol) de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ dans 200 ml de benzène en présence de 5 g (16.1 mmol) de $\text{P}(\text{OPh})_3$ est irradiée pendant 1 h. En fonction de l'état d'avancement de la réaction suivi par CCM on remarque une certaine dégradation des complexes d'où la nécessité d'arrêter l'irradiation avant la disparition totale du produit de départ. De plus, on constate la formation de deux produits secondaires (dans des proportions relativement faibles par rapport au produit principal) dont l'un est identifié au composé $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{CNCOPh})$ (absence de bande carbonyle en IR). Après évaporation du benzène et traitement chromatographique sur plaques de gel de silice (CCE), on récupère 0.3 g du complexe à chiralité centro-métallée $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})\text{P}(\text{OPh})_3(\text{CNCOPh})$ (Rdt. 25%). On recristallise le produit dans un mélange de éther/pentane $1/1$ ($F = 77-78^\circ\text{C}$). Les caractéristiques physiques de quelques composés asymétriques sont rassemblées dans le Tableau 8.

Nouvelle voie d'accès au complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ [31]

Nous détaillons ici la synthèse de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ à partir du composé $(\text{OCH}_3\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$.

TABLEAU 6

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COMPLEXES DE MANGANÈSE

Produit	$F(^\circ\text{C})$	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	$\nu(\text{CO})(\text{COPh})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	Spectre de masse
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}-$ $(\text{CO})_2\text{CNCOPh}$	$54-55$	1930	1680	2020	m/e trouvée: 307.0045 m/e calculée: 307.004116
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}-$ $(\text{CO})_2\text{CNCOPh}$	huile	1935	1670	2000	m/e trouvée: 321.0194 m/e calculée: 321.019765

^a Dans le CCl_4

TABLEAU 7

SPECTRES DE MASSE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES

(Le premier nombre indique le rapport m/e et son intensité relative est donnée entre parenthèse)

Produit 4:	375 (1.1) 107 (31)	319 (2.3) 105 (100)	272 (1.1) 77 (63)	188 (8.2) 52 (9)	182 (2.3) 51 (27)	136 (34) 28 (28)
Produit 5:	342 (16) 105 (100)	286 (19) 77 (72)	272 (5.3) 52 (55)	188 (55) 28 (35)	150 (28)	136 (28)
Produit 6:	343 (15) 188 (66) 44 (4)	312 (0.6) 136 (27) 28 (46)	298 (2.7) 107 (31)	287 (2.4) 105 (100)	272 (1.3) 77 (61)	215 (17) 52 (47)
Produit 7	359 (2.5) 188 (7.6) 52 (7)	303 (2.5) 139 (4.4) 51 (17.8)	298 (0.6) 136 (3.5) 39 (1.3)	275 (1.9) 105 (100) 28 (49.4)	272 (0.6) 77 (55.7)	214 (1.3) 62 (3.8)
Produit 8:	285 (16.7) 136 (3.7) 52 (68)	254 (0.7) 129 (5.5) 41 (5.5)	229 (22.2) 105 (16.4)	188 (29.1) 93 (100)	170 (2) 82 (2.8)	155 (1.4) 77 (26.4)

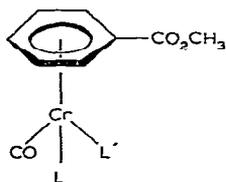
Une solution de 0.5 g (1.3 mmol) de $(\text{OCH}_3\text{-1,4-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCOPh})$ dans 50 ml de THF est portée à ébullition. On fait passer un léger courant de CO dans la solution. La transformation du complexe de départ en $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ est suivie par CCM (éluant: éther de pétrole). La réaction est arrêtée au bout de 8 h. Le THF est évaporé presque à sec, et le reste de la solution est ensuite passé sur une colonne de gel de silice sous azote (éluant: éther de pétrole) pour séparer le complexe formé $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ du reste du produit de départ (0.1 g). Après récupération, on obtient 0.2 g de produit $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCOPh})$ (rendement: 59%; $F = 85^\circ\text{C}$).

IR (cyclohexane): 2130 ($\nu(\text{CN})$); 2030, 1980, 1950 ($\nu(\text{Cr}(\text{CO})_5$); 1720 ($\nu(\text{CO})$)

Spectre de masse: m/e 323 M^+ (96.5%); 295 (0.6); 267 (5.9); 239 (12.9); 211 (16.5); 205 (2.9); 183 (64.7); 106 (9.4); 105 (97.6); 78 (18.8); 77 (90.6); 52 (24.7); 28 (100).

TABLEAU 8

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES COMPOSÉS:



L	L'	F(°C)	Rdt. (%)		Analyse (Trouvé (calc.) (%))		
					C	H	N
CNCOPh	P(OPh) ₃	77-78	25	C ₃₅ H ₂₈ CrO ₇ NP	64.24 (63.93)	4.23 (4.26)	2.01 (2.13)
CNCON(CH ₃) ₂	P(OPh) ₃	75-76	25	C ₃₁ H ₂₉ CrO ₇ N ₂ P	59.79 (59.61)	4.93 (4.64)	4.62 (4.48)
CNCOSC ₂ H ₅	P(OPh) ₃	71	22	C ₃₁ H ₂₈ CrO ₇ NPS	58.09 (58.03)	4.66 (4.36)	2.38 (2.18)

Remerciements

Nous remercions le CNRS et la DGRST pour leur soutien financier.

Bibliographie

- 1 (a) J.Y. Saillard, G. Le Borgne et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 409; (b) J.Y. Saillard et D. Grandjean, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 3772.
- 2 L. Malatesta et F. Bonati, *Isonitrile Complexes of Metals*. Wiley, New-York, 1969.
- 3 J.Y. Saillard, A. Le Beuze, P. Le Maux, G. Simonneaux et G. Jaouen, soumis pour publication.
- 4 G. Hofle et B. Lange, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 262.
- 5 I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
- 6 R. Dabard et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 377.
- 7 B.R. Penfold et B.H. Robinson, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 73.
- 8 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.G. Makarova, Steffen André, Yu.A. Ustynyuk, L.N. Novikova et Yu.N. Luzikov, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 45.
- 9 P. Le Maux, G. Simonneaux, G. Jaouen, L. Ouahab et P. Batail, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4312.
- 10 R.E. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 11 R.B. King, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 111.
- 12 (a) J.A. Dineen et P.L. Pauson, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 91; (b) E.O. Fischer et R.J.J. Schneider, *ibid.*, 12 (1968) 727.
- 13 (a) P. Caillet et G. Jaouen *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 329; (b) P. Caillet, *ibid.*, 102 (1975) 481.
- 14 T.L. Brown et D.J. Darnesbourg, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 971.
- 15 S.F.A. Kettle, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1388.
- 16 F.A. Cotton et C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 17 P.M. Treichel, *Transition Metal-Isocyanide Complexes*, vol. 11, Academic Press, New-York, 1973.
- 18 G. Simonneaux, G. Jaouen, R. Dabard et P. Guénot, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 231.
- 19 (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; (c) T.G. Traylor et J.C. Ware, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2304.
- 20 R. Dabard et G. Jaouen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1639.
- 21 J.Y. Saillard, F. Choplin, G. Kaufman et D. Grandjean, *J. Mol. Struct.*, 23 (1974) 363.
- 22 R.G. Cooks, J.H. Beynon, B.M. Caprioli et G.R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 23 G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron*, 31 (1975) 1889.
- 24 (a) A.M. English, K.R. Plowman, I.S. Butler, G. Jaouen, P. Le Maux et J.Y. Thépot, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) C1; (b) A.M. English, K.R. Plowman, I.M. Baibich, J.P. Hickey, I.S. Butler, G. Jaouen et P. Le Maux, *ibid.*, 205 (1981) 1977.
- 25 I.S. Butler, N.J. Coville et D. Cozak, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 59.
- 26 (a) G. Simonneaux, P. Le Maux, G. Jaouen et R. Dabard, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3167. (b) P. Le Maux, G. Simonneaux, P. Caillet et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) C1. (c) C. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters*, 52 (1973) 5163.
- 27 J.Y. Saillard, D. Grandjean, P. Caillet et A. Le Beuze, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 371.
- 28 R. Dabard, G. Jaouen, G. Simonneaux, M. Cais, D.H. Kohn, A. Lapid et D. Tatarky, *J. Organometal. Chem.*, 180 (1980) 91.
- 29 P. Le Maux, J.Y. Saillard, D. Grandjean et G. Jaouen, *J. Org. Chem.*, 25 (1980) 4524.
- 30 C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, vol. XIX (1979) 154.
- 31 (a) G. Höfle et B. Lange, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 272 et *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 262. (b) W.P. Fehlhammer, A. Mayr et B. Olgemöller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 369.