

Preliminary communication

---

REACTION DU *meta*-DIISOPROPYL-PHENYLLITHIUM-CHROME-TRICARBONYLE AVEC LE MONOXYDE DE CARBONE

JEAN-CHARLES BOUTONNET, FRANCOISE ROSE-MUNCH, ERIC ROSE\*,

Laboratoire de Synthèse Organique et Organométallique, UA 408, Université P. & M. Curie  
T 45, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

et GILLES PRECIGOUX

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, LA 144, 315 Cours de La  
Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 10 janvier 1985)

Summary

The action of carbon monoxide on the *meta*-diisopropylphenyllithium-tricarbonylchromium complex is described and the X-ray structure of the reaction product dimethoxyethylenebis(diisopropylphenyltricarbonylchromium) is reported.

---

La réaction du monoxyde de carbone sur des organolithiens RLi fait l'objet d'un intérêt croissant [1—3]. Dans le cadre de notre étude concernant l'utilisation des arène-chrome-tricarbonyles à la synthèse de composés organiques [4], la réactivité d'un aryllithium-chrome-tricarbonyle vis-à-vis du monoxyde de carbone a été examinée. Ce travail décrit l'action du *meta*-diisopropylphényllithium-chrome-tricarbonyle sur le monoxyde de carbone.

A une solution de *meta*-diisopropylbenzène-chrome-tricarbonyle dans le THF dégazé, refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$  sous azote, est ajouté du n-BuLi en solution dans l'hexane, ce qui conduit à l'aryllithium-chrome-tricarbonyle correspondant. Dès que la solution est placée sous atmosphère de monoxyde de carbone, la coloration change du jaune au rouge; après 2 h de réaction, du tétrafluoroborate de triméthylxonium, puis du chlorure de méthylène sont ajoutés. Après extraction habituelle [4a] et chromatographie sur colonne de silice sous azote, parmi les produits qui se sont formés, seul un composé orange 1 a pu être isolé pur (éluant 4% éther/éther de pétrole), recristallisé dans l'acétone ( $R_f = 0.32$  avec l'éluant 3% AcOEt/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; rendement 15%) et identifié par une étude radiocristallographique et ses propriétés spectroscopiques [5] (éq. 1) (Fig. 1—3).

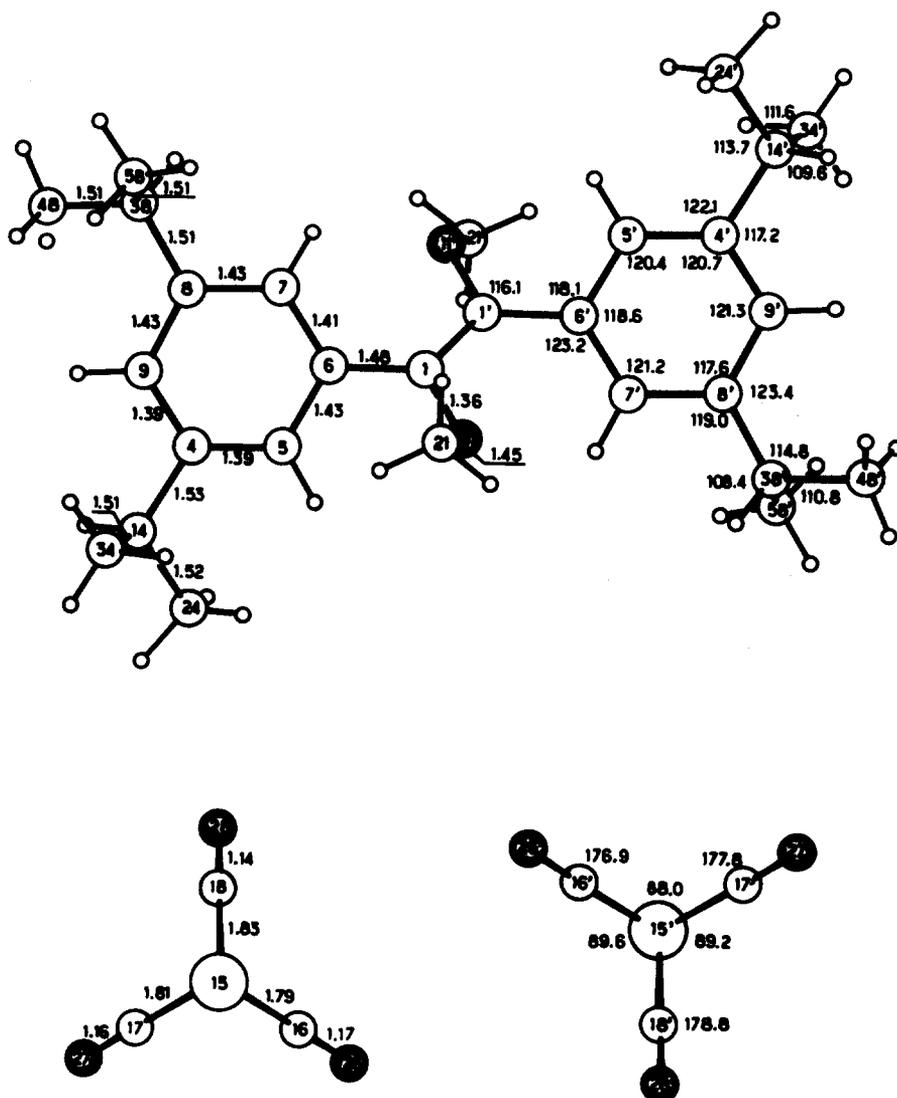
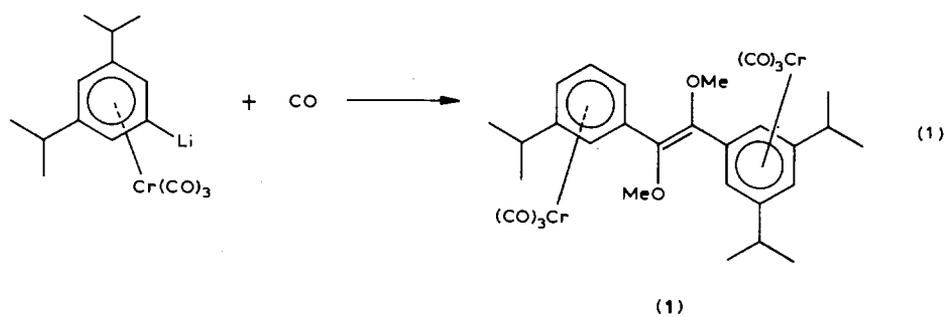


Fig. 1. Numérotation atomique, distances ( $\pm 0.01$  Å) et angles de valence ( $\pm 0.1^\circ$ ) pour la demi molécule.

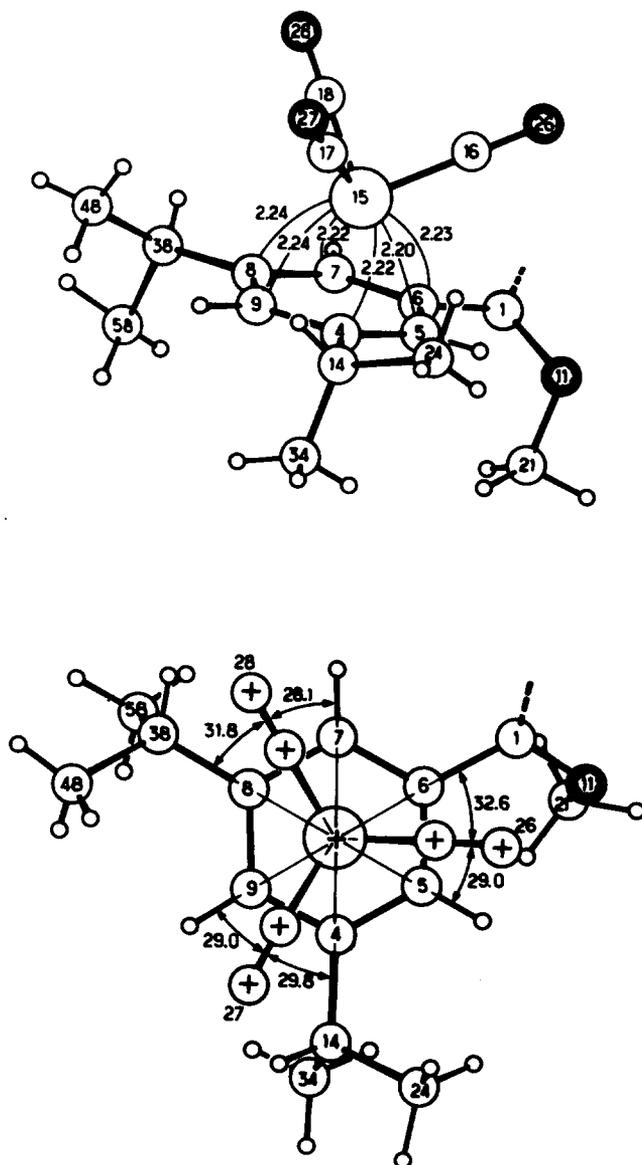


Fig. 2. Distances ( $\pm 0.01$  Å) de l'atome de chrome par rapport au cycle aromatique et angles ( $\pm 0.1^\circ$ ) formés par la projection du trépied sur le cycle aromatique.

Le cristal 1 utilisé a été obtenu par recristallisation dans l'acétone [6]. Les paramètres de la maille cristalline ont été calculés à partir de 18 réflexions: monoclinique  $P2n/C$ ;  $a$  9.763(2),  $b$  14.382(4),  $c$  12.789(3) Å;  $\beta$  103.98(2) $^\circ$ . Il existe deux molécules centrosymétriques dans la maille. La structure a été résolue par méthode directe du programme MULTAN [7] et affinée jusqu'à une valeur de  $R = 0.07$  et  $S = 1.72$  pour 2560 réflexions indépendantes.

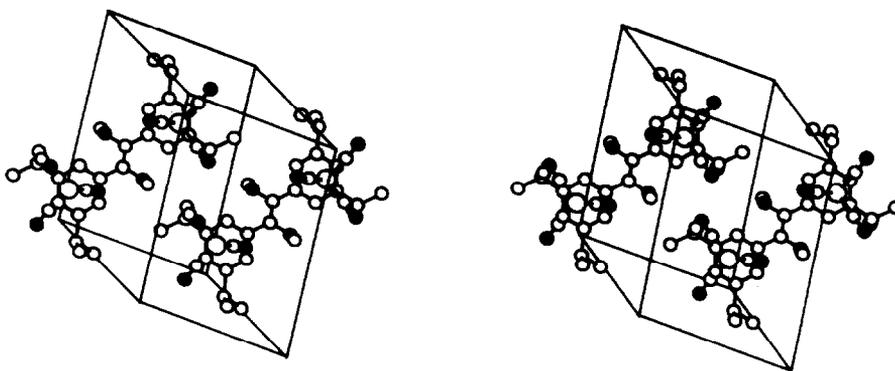


Fig. 3. Projection stéréoscopique de l'arrangement moléculaire dans la maille cristalline.

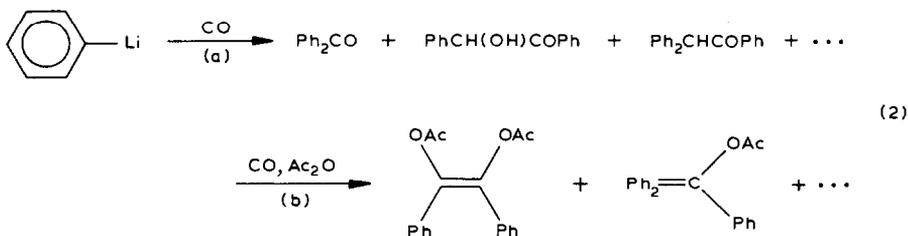
La structure radiocristallographique montre que la double liaison possède la configuration *E* et que les deux entités  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  se trouvent de part et d'autre du squelette stilbénique. Plus remarquables sont l'orientation que prennent les groupes OMe qui sont perpendiculaires au plan du squelette stilbénique et la conformation décalée du trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Lors de l'étude de l'action du phényllithium sur CO (éq. 2), Nudelman et al. suggèrent que le benzoyllithium  $\text{PhCOLi}$  réagit sur lui même (éq. 3) pour expliquer la formation des produits obtenus (éq. 2). Lorsqu'ils effectuent la réaction en présence de  $\text{Ac}_2\text{O}$ , le diacétate de l'énol *cis* de la benzoïne 2 représente un des produits obtenus (éq. 3).

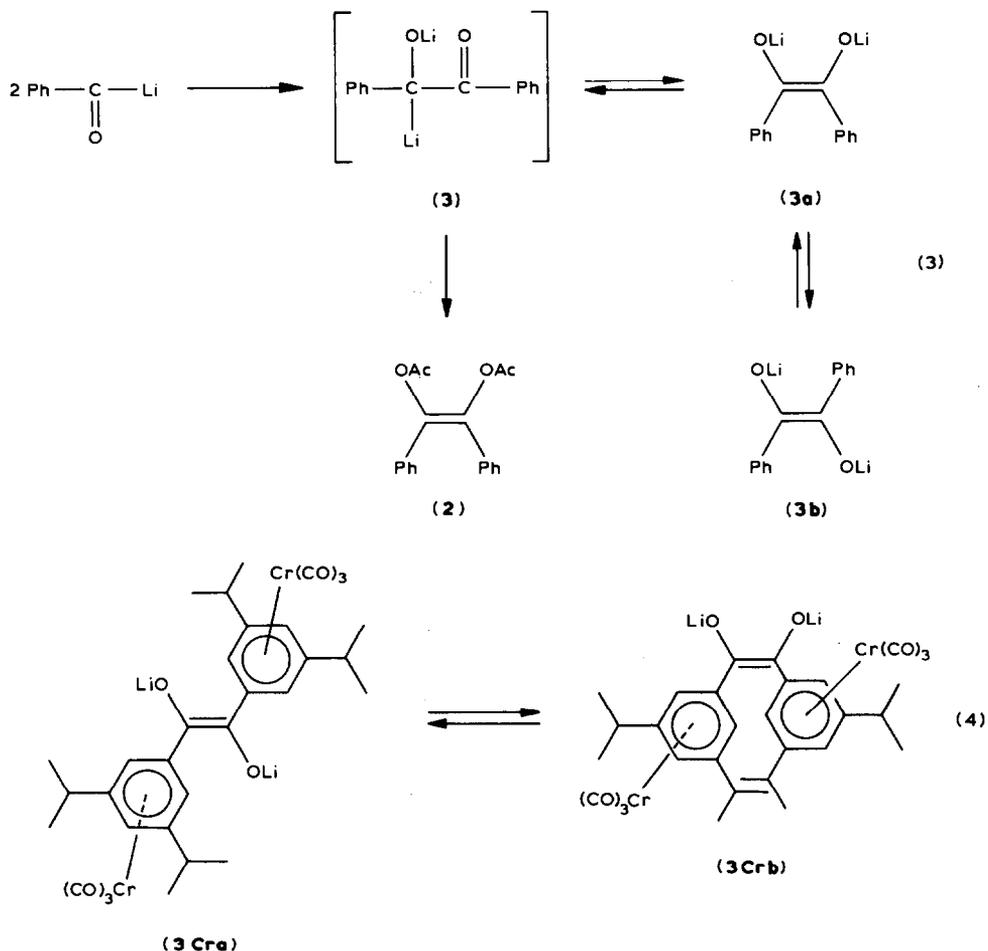
La très haute stéréosélectivité de la réaction (seul l'isomère *cis* est obtenu) excluerait d'après ces auteurs l'équilibre  $3 \rightleftharpoons 3a \rightleftharpoons 3b$  (éq. 3).

Dans l'exemple que nous avons étudié (éq. 1), le fait d'obtenir un dérivé diméthoxylé de l'énol *trans* de la benzoïne, indique qu'on ne peut éliminer l'existence d'un équilibre entre  $3\text{Cra}$  et  $3\text{Crb}$  où chaque cycle arénique est complexé à l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  (éq. 4).

Pour des raisons stériques, nous n'envisageons que les intermédiaires  $3\text{Cra}$  et  $3\text{Crb}$  où les deux trépieds  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sont *trans*. La formation de l'intermédiaire  $3\text{Crb}$  est défavorisée du fait de l'existence des groupes isopropyles volumineux, c'est pourquoi la formation du complexe 1 s'explique facilement à partir de l'énediolate *trans*  $3\text{Cra}$ .



En conclusion, ce travail met en évidence pour la première fois l'activation du monoxyde de carbone par un aryllithium complexé à  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , ce qui donne lieu à la formation d'un nouveau complexe dinucléaire du chrome. La stéréochimie *E* de la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  formée lors de cette réaction souligne l'importance de rôle stérique joué par l'entité chrome-tricarbonyle et par les groupes isopropyles.



**Remerciements.** Les auteurs remercient le Professeur J. Levisalles pour ses conseils, le Dr G. Cahiez pour avoir réalisé certains spectres de RMN, le Dr J.M. Normant pour son aide, le CNRS et Rhône-Poulenc pour leurs soutiens financiers.

## Bibliographie

- 1 (a) D. Seyferth, R.M. Weinstein, W. Wang et R.C. Hui, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 4907; (b) D. Seyferth, R.M. Weinstein et W. Wang, *J. Org. Chem.*, **48** (1983) 1144; (c) D. Seyferth et R.M. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5534.
- 2 P. Jutzi et F.W. Schroeder, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 1, C43.
- 3 (a) N. Sbarbati Nudelman et A.A. Vitale, *J. Organomet. Chem.*, **241** (1983) 143; (b) *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 4625; (c) *Org. Prep. Proc.*, **13** (1981) 144; (d) N. Sbarbati Nudelman et P. Outumuro, *J. Org. Chem.*, **47** (1982) 4347; (e) L.S. Trzuppek, T.L. Newirth, E.G. Kelly, N.E. Sbarbati et G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8118.
- 4 (a) J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, **221** (1981) 147; (b) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *ibid.*, **255** (1983) 317; (c) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, J.M. Normant et E. Rose, *ibid.*, **255** (1983) C21.
- 5 IR (CHCl<sub>3</sub>): 1965, 1890 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H 60 MHz (CDCl<sub>3</sub>): ArH (4H, s, 5.97); ArH (2H, s, 5.42); OMe (6H, s, 3.68); CHMe<sub>2</sub> (4H, m); CHMe<sub>2</sub> (24H, d, J 7 Hz, 1.30). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): Cr-CO: 233; C(OMe)=C: 145; ArH: C(8) et C(4) (Fig. 1): 117; ArH C(6) (Fig. 1): 99; ArH C(9) (Fig. 1): 93; ArH C(5) et C(7) (Fig. 1): 92; OMe: 59; CHMe<sub>2</sub>: 33; CHMe<sub>2</sub>: 23. Spectre de masse: (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 680.7; pics à 681, 681 - Cr(CO)<sub>3</sub> = 545, 681 - (Cr(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 409.
- 6 Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 en utilisant la radiation monochromatique graphique K<sub>α</sub> du cuivre jusqu'à un angle θ = 60°.
- 7 Aucunes corrections d'absorption n'ont été effectuées compte tenu des faibles dimensions du cristal.
- 7 P. Main, M.H. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain et J.P. Declercq, MULTAN, A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, University of York (England) and Louvain (Belgium), 1978.