

Journal of Organometallic Chemistry, 290 (1985) 153–164
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

STRUCTURE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU VERATROLE-CHROME-TRICARBONYLE; ETUDES RMN ^1H D'ARENE-CHROME-TRICARBONYLES *ortho*-DISUBSTITUES ET REGIOSELECTIVITE DE L'ADDITION D'UN α -CYANO CARBANION

JEAN-CHARLES BOUTONNET, JACQUES LEVISALLES, FRANÇOISE ROSE-MUNCH et ERIC ROSE *

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Synthèse Organique et Organométallique (UA 408), T 45, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

GILLES PRECIGOUX et FRANÇOISE LEROY

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, (LA 144) 351 Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 1er février 1985)

Summary

The structure of veratroletricarboxylchromium in the solid state has been determined by X-ray study. The projection of the chromium atom on the arene plane is displaced by 0.06(1) Å from the center of symmetry of the benzene ring toward the side opposite to the methoxy groups, and the conformation of the tripod is almost staggered with regard to the aromatic ring. Comparison between the ^1H NMR spectra of veratrole and veratroletricarboxylchromium shows that the protons *ortho* to the methoxy groups are less shielded during the complexation of veratrole with the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ entity and their chemical shift occurs at lower field. From these observations, it is deduced that there is a relationship between the chemical shifts of these protons and the regioselectivity of the addition to the aromatic ring of an α -cyanocarbanion. The same conclusion is extended to the case of other disubstituted arenetricarboxylchromium complexes.

Résumé

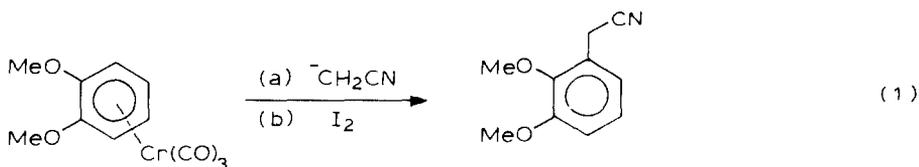
La structure du vétratole-chrome-tricarboxyle à l'état solide a été déterminée par radiocristallographie: la projection de l'atome de chrome sur le plan de l'arène se trouve déplacée de 0.06(1) Å par rapport au centre de symétrie du cycle benzénique et le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ adopte une conformation presque décalée par rapport au cycle aromatique. La comparaison des spectres RMN ^1H du vétratole et du vétratole-chrome-tricarboxyle indique que les protons en *ortho* des groupes méthoxy subissent le plus faible blindage lors de la complexation du vétratole à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et

qu'ils résonnent aux champs les plus faibles. De ces observations on peut déduire qu'il y a une relation entre les déplacements chimiques de ces protons et la régiosélectivité de l'addition sur le cycle aromatique d'un α -cyanocarbanion. La même conclusion est alors généralisée aux cas d'autres arène-chrome-tricarbonyles disubstitués.

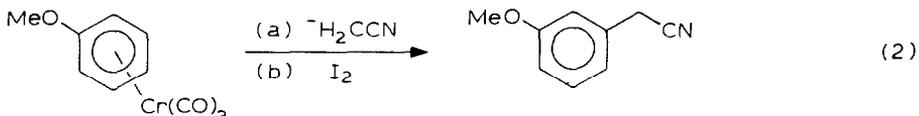
Introduction

L'un des aspects les plus fascinants de la réaction des nucléophiles carbonés sur des arène-chrome-tricarbonyles * substitués est la grande régiosélectivité souvent observée.

Dans le cadre de l'étude d'arène chrome tricarbonyles *ortho* disubstitués [1,2], nous nous sommes intéressés au cas du vétratrole-chrome-tricarbonyle (diméthoxy-1,2 benzène) sur lequel l'anion de l'acétonitrile réagit uniquement en *ortho* des groupes méthoxy [3a] (éq. 1).



Ce résultat est surprenant. En effet la même réaction avec l'anisole-chrome-tricarbonyle donne la substitution en *méta* de façon très majoritaire [3b] (éq. 2).



La position 3 du vétratrole-chrome-tricarbonyle est *méta* par rapport à l'un des groupes méthoxy, et la position 4 est *meta* par rapport à l'autre: on s'attendrait donc à la production des deux isomères possibles en quantités comparables, ce qui n'est pas le cas.

Or dans le cas des benzène-chrome-tricarbonyles monosubstitués [14], il existe une corrélation assez satisfaisante entre la conformation à l'état solide du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, la conformation majoritaire en solution (détectée par RMN ^1H) et le site préférentiel d'attaque d'un carbanion (R_2CZ^- ($\text{Z} = \text{CN}$ ou CO_2R)) (dans la suite du texte ces carbanions [16] seront désignés sous le nom de carbanions de type A).

Cette anomalie dans la réaction du vétratrole-chrome-tricarbonyle incitait à examiner s'il s'agissait d'une exception ou non. Les études précédentes du laboratoire [1,2] avaient montré que dans le cas d'un spiro-indane-chrome-tricarbonyle et du *N*-méthylindole-chrome-tricarbonyle, (entrées 4 et 5 du Tableau 1), il n'y avait pas d'anomalie, dans la mesure où il y avait cohérence entre les résultats de la réaction chimique et la conformation privilégiée telle que la détectaient les méthodes physiques.

* Dans la suite du texte, les complexes arène-chrome-tricarbonyles sont appelés aussi des benchrotènes.

Ce résultat surprenant de la réaction 1 nous a amenés à entreprendre l'étude radiocristallographique et de RMN ^1H du vétratole-chrome-tricarbonyle. L'étude de RMN ^1H a été étendue à d'autres benchrotrènes disubstitués.

Etude radiocristallographique du vétratole-chrome-tricarbonyle

La numérotation des atomes, les distances et angles de valence sont rassemblés sur la Fig. 1.

La molécule de vétratole. Le cycle aromatique et les atomes d'oxygène O(1) et O(3) sont parfaitement coplanaires. L'écart de chacun de ces atomes au plan moyen du cycle est en effet toujours inférieur à 0.02 Å. Le seul écart significatif est observé pour l'atome de carbone C(21) distant de 0.06 Å. Les angles et distances interatomiques ayant des valeurs classiques, la symétrie (axe ou miroir) de cette molécule n'est légèrement rompue que par la localisation spatiale du méthyl 21.

Le trépied. En ce qui concerne le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, les valeurs observées à la fois pour les distances interatomiques et les angles de valence sont respectivement équivalentes. Le trépied présente donc une parfaite symétrie ternaire.

Le complexe. Comme dans le cas d'autres complexes *ortho* disubstitués [2,4,9b] on observe un déplacement du trépied vers la partie du cycle benzénique la moins substituée et l'on note deux familles de distance Cr-C selon que l'atome de carbone porte un groupe méthoxy (2.30 Å) ou non (2.22 à 2.24 Å) (Fig. 2). Ce déplacement s'observe également sur la Fig. 3 où le trépied est représenté en projection sur le plan du cycle aromatique. La projection de l'atome de Cr se trouve déplacée de 0.06(1) Å du centre de symétrie.

Sur cette même figure, sont reportés les angles de torsion du trépied par rapport au cycle aromatique. L'angle O(1)-Cr-O(27) $35(1)^\circ$ est un peu supérieur à l'angle O(3)-Cr-O(26) $27(1)^\circ$. Le complexe ne présente pas de symétrie plane et tout se passe comme si l'atome de carbone C(21), situé hors du plan du cycle aromatique, imposait au trépied tricarbonyle une rotation d'environ 4° autour de son axe de

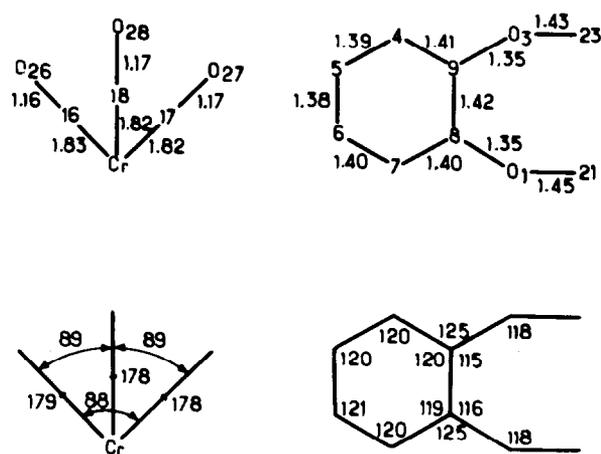


Fig. 1. Numérotation atomique, distances en Å et angles de valence en $^\circ$ (les σ sont respectivement de 0.01 Å et de 1°).

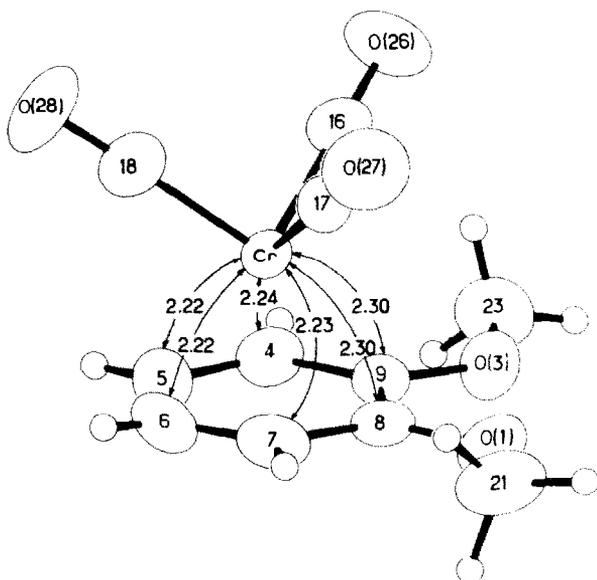


Fig. 2. Distances interatomiques Cr-C en Å.

symétrie ternaire. Le complexe adopte une conformation *exo* décalée [9b]. Une vue stéréoscopique du complexe est montrée sur la Fig. 4. L'étude radiocristallographique du vétratrole-chrome-tricarbonyle indique clairement que lorsque le benchrotrène ne possède pas une conformation majoritaire *syn*- ou *anti*-éclipsée,

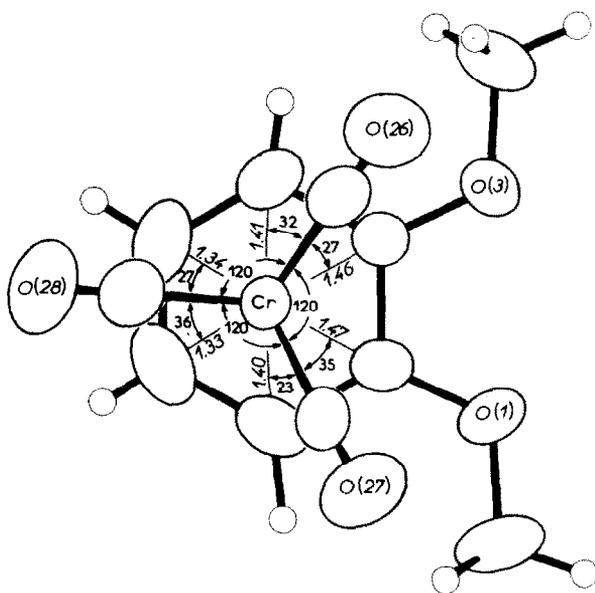


Fig. 3. Projection du trépied chrome-tricarbonyle sur le plan du cycle aromatique. Les distances sont en Å ($\sigma \pm 0.01$ Å) et les angles en $^\circ$ ($\sigma \pm 1^\circ$)

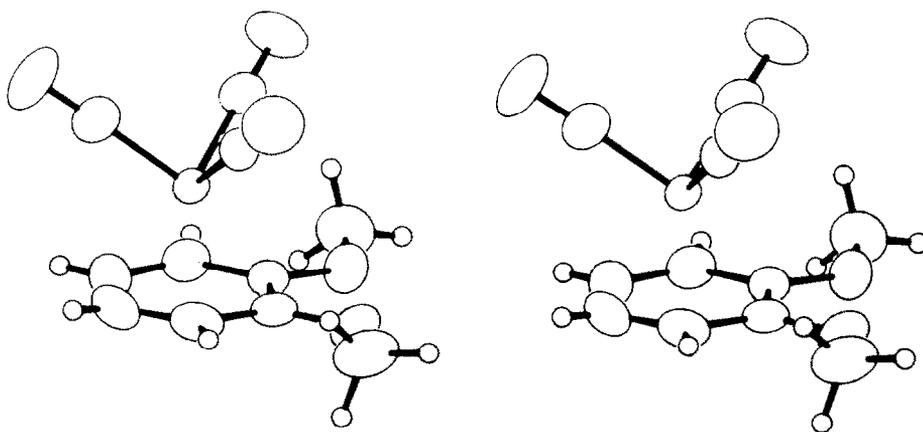


Fig. 4. Vue stéréoscopique du complexe. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité égale à 50%.

TABLEAU 2

COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES ET PARAMÈTRES D'AGITATION THERMIQUE DES ATOMES Cr, O ET C

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
Cr(15)	0.8458(1)	0.2081(1)	0.4733(1)	2.8(0)
O(1)	0.6642(7)	0.4372(3)	0.2135(7)	4.3(1)
O(3)	0.7849(7)	0.2696(3)	0.2264(6)	4.1(1)
C(4)	1.0891(9)	0.2108(5)	0.5804(9)	4.0(2)
C(5)	1.2075(9)	0.2339(6)	0.7529(9)	5.0(2)
C(6)	1.410(11)	0.3229(6)	0.7444(10)	5.1(2)
C(7)	0.9535(11)	0.3906(5)	0.5626(10)	4.4(2)
C(8)	0.8371(8)	0.3725(4)	0.3904(8)	3.3(2)
C(9)	0.9058(8)	0.2810(4)	0.3992(8)	3.1(2)
C(16)	0.6848(9)	0.0888(5)	0.2925(9)	4.1(2)
O(26)	0.5789(9)	0.0148(4)	0.1743(8)	6.6(2)
C(17)	0.5906(9)	0.2474(5)	0.3072(8)	3.7(2)
O(27)	0.4214(8)	0.2713(5)	0.1938(9)	6.5(2)
C(18)	0.9277(10)	0.1165(5)	0.6269(9)	4.4(2)
O(28)	0.9859(10)	0.0588(5)	0.7304(9)	7.1(2)
C(21)	0.5762(13)	0.5269(5)	0.1883(13)	5.7(3)
C(23)	0.8344(12)	0.1745(6)	0.2187(11)	5.3(3)

seule la spectroscopie par RMN ¹H permet actuellement de prévoir la régiosélectivité d'un anion de type A [16].

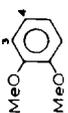
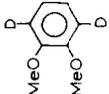
Étude par résonance magnétique nucléaire ¹H

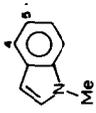
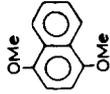
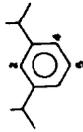
(1) Description des résultats

L'étude par RMN ¹H a été entreprise afin de tenter de connaître la conformation adoptée par le trépied Cr(CO)₃ en solution. Le spectre de RMN ¹H du vétratrole-chrome-tricarbonyle dans le deutérochloroforme, présente deux multiplets à 5.35 et 5.11 ppm qui correspondent chacun à deux protons. Afin de déterminer le déplace-

(Suite sur la page 160)

TABLEAU 1
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DE L'ARÈNE LIBRE (L) ET DU BENCHROTRÈNE CORRESPONDANT (C) ET BLINDAGES DE
 COMPLEXATION $\delta(H(i)L) - \delta(H(i)C)$

En- trée	Arène	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	Blindage de complexation					[Ref] Solvant utilisé lors de l'éq. 1		
								i = 2	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6		i = 7	
1		(L) ^a	6.78	6.78	6.78	6.78								[ce travail] THF/HMPT [3b] [ce travail]	
		(C) ^a	5.35 ^h	5.11	5.11	5.11	5.35			1.43 ^h	1.67	1.43			
		(L) ^b	6.85	6.85	6.85	6.85	6.85								
2		(C) ^b	5.75 ^h	5.33	5.33	5.33	5.75			1.10 ^h	1.52	1.10		[ce travail]	
		(C) ^c	5.86 ^h	5.41	5.41	5.41	5.86			0.99 ^h	1.44	0.99			
		(C) ^b			5.33	5.33									
3		(L) ^a	7.07	7.20	7.20	7.07								[28]	
		(C) ^a	5.53 ^h	5.10	5.10	5.10	5.53			1.54 ^h	2.10	1.54 ^h			
4		(L) ^b	7.13	7.13	7.13	7.13	7.13							THF/HMPT et THF [1]	
		(C) ^b	5.50	5.74 ^h	5.74 ^h	5.33	5.87 ⁱ			1.63	1.39 ^h	1.80	1.26 ⁱ		

5		(L) ^b (C) ^b	7.55 6.60 ^h	7.02 5.30	7.14 5.60	7.31 6.45	1.72 0.95 ^h	1.54 0.86	[2] THF/HMPT et/ou THF [25b]
6		(L) ^d (C) ^d	7.66 5.37 ^h	7.28 4.75	7.28 4.75	7.28 4.75	— 2.29 ^h	2.53 2.53	[5] THF [6] THF/HMPT ou THF [3]
7		(L) ^a (C) ^a	8.23 6.45 ^{f,h}	7.53 5.47	7.53 5.47	7.53 5.47	— 1.78 ^h	2.06 2.06	[7] THF/HMPT [7]
		(L) ^b (C) ^b	8.17 6.58	7.51 5.79	7.51 5.79	7.51 5.79	— 1.59	1.72 1.72	[ce travail] [28]
		(L) ^b (C) ^b	8.15 6.60	7.53 5.84 ^j	7.53 5.84 ^j	7.53 5.84 ^j	— 1.55	1.69 1.69	[ce travail] [28]
		(L) ^b (C) ^b	8.15 6.62	7.55 5.89 ^k	7.55 5.89 ^k	7.55 5.89 ^k	— 1.53	1.66 1.66	[ce travail] [28]
8		(L) ^e (C) ^e	7.01 5.27	7.18 ^g 5.55 ^h	7.06 5.25	7.06 5.25	1.81 1.74	1.63 ^h —	[ce travail] THF/HMPT [21]

^a CDCl₃, ^b Me₂CO-d₆, ^c Me₂CO-d₆ à -38°C, ^d C₆D₆, ^e CD₂Cl₂, ^f Addition tout d'abord en C(6) puis en C(5), ^g Spectre non résolu au 1er ordre, enregistré à -78°C; ^h Addition majoritaire d'un anion en α d'une fonction nitrile [16] sur le benchrène correspondant, ⁱ Position trop encombrée, ^j -60°C, ^k -80°C.

ment chimique des protons en *ortho* des groupes méthoxy, on a repris le spectre en ajoutant $\text{Pr}(\text{fod})_3$ (tris(heptafluoro-1,1,1,2,2,3,3 diméthyl-7,7 octanedionato-4,6) praseodyme). Le multiplet à 5.35 ppm se déplace vers le multiplet à 5.11 ppm pour ne former qu'un massif très large à 5.07 ppm, ce qui permet d'attribuer le multiplet à 5.35 ppm aux hydrogènes en *ortho* des groupes méthoxy: H(3) et H(6) (cf. partie Expérimentale).

Le déplacement chimique des quatre protons aréniques du vétratrole étant de 6.78 ppm dans CDCl_3 , ceci indique que les protons H(3) et H(6) ont subi un blindage plus faible que celui des protons H(4) et H(5) lors de la complexation du cycle arénique à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Tableau 1): $[\delta(\text{H}(3) \text{ (vétratrole)}) - \delta(\text{H}(3) \text{ (vétratrole-Cr}(\text{CO})_3)))] < [\delta(\text{H}(4) \text{ (vétratrole)}) - \delta(\text{H}(4) \text{ (vétratrole-Cr}(\text{CO})_3)))]$.

Pour vérifier ce résultat, le vétratrole-chrome-tricarbonyle a été lithié par du *n*-BuLi puis traité par ClSiMe_3 : le triméthylsilyl-3 et le bis(triméthylsilyl)-3,6 vétratrole-chrome-tricarbonyle isolés ont été traités par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, ce qui a conduit aux vétratrole-chrome-tricarbonyles mono et dideutérés. Le spectre RMN ^1H du dideutero-3,6 vétratrole-chrome-tricarbonyle présente deux protons aréniques sous forme d'un singulet à 5.33 ppm dans l'acétone, alors que celui du vétratrole-chrome-tricarbonyle indique deux multiplets à 5.75 et 5.33 ppm dans l'acétone. Ces derniers résultats confirment indiscutablement l'attribution des déplacements chimiques du vétratrole-chrometricarbonyle.

Interprétation des résultats

Avant d'interpréter les données expérimentales, il faut noter que plusieurs études concernant la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile sur un benchrotrène ont souligné la complexité du sujet [1,7,9–15].

Albright et al. [9], entre autres, dans une étude théorique du problème, notent que dans la plupart des cas, l'effet électronique du substituant de l'arène sur la régiosélectivité est amplifié par l'effet de conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, exception faite du cas d'un substituant très volumineux tel que le groupe *t*-butyle qui provoque une régiosélectivité apparemment anormale. De plus, ces mêmes auteurs pensent que la régiosélectivité observée lors de l'attaque d'un nucléophile sur le vétratrole-chrome-tricarbonyle et sur le naphthalène-chrome-tricarbonyle ne saurait être due à des effets conformationnels de l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Cependant l'étude des spectres de RMN ^1H de ces deux derniers complexes et des arènes libres correspondants met bien en évidence, dans le cas des carbanions de type A [16], une relation entre régiosélectivité et blindage de complexation $\delta(\text{H}(i)(\text{L})) - \delta(\text{H}(i)(\text{C}))$, et/ou déplacement chimique du proton arénique complexé qui résonne au champ le plus bas.

Les déplacements chimiques des protons du vétratrole-chrome-tricarbonyle dans l'acétone- d_6 à température ambiante et à -38°C , ainsi que ceux d'autres benchrotrènes sont résumés dans le Tableau 1. Il ressort de ces données expérimentales plusieurs faits caractéristiques:

L'étude du naphthalène-chrome-tricarbonyle [17] montre que les deux protons en α (Tableau 1, entrée 6) résonnent à un champ plus bas que celui des deux protons en β du cycle complexé à $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [5] et qu'ils ont subi le plus faible blindage lors de la complexation du naphthalène à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$, comme dans le cas du vétratrole-chrome-tricarbonyle. Or l'addition d'un α -cyanocarbanion du type A [16] se fait

majoritairement à la position α du complexe naphthalène-chrome-tricarbone [3,6,7]. L'étude du *N*-méthylindole-chrome-tricarbone (Tableau 1, entrée 5) et du benzofuranne-chrome-tricarbone [2] montre que les protons aréniques qui résonnent au champ le plus bas et dont le blindage lors de la complexation de l'arène au métal est le plus faible, sont portés par les atomes de carbone qui subissent l'addition majoritaire d'un nucléophile [25].

L'étude du spiroindane-chrome-tricarbone (Tableau 1, entrée 4) [1,18] montre les mêmes particularités spectrales en RMN ^1H au niveau des protons H(5) et H(7), or c'est sur le carbone C(5) peu encombré que s'additionne majoritairement un anion de type A [16]. Ces résultats ont été confirmés par Semmelhack et Jackson [19] lors de l'étude de la réactivité du diméthyl-1,1 indane-chrome-tricarbone qui possède une structure analogue.

Pour des arène-chrome-tricarbone *méta* disubstitués par deux groupes identiques (Tableau 1, entrée 8), nous avons montré que l'addition de $\text{LiCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{-t-Bu}$ suivie d'une oxydation à l'iode sur le *méta* diisopropylbenzène-chrome-tricarbone s'effectue sur le carbone C(5) qui porte le proton résonnant au champ le plus faible (5.55 ppm) et qui subit le plus faible blindage de complexation (1.63 ppm; cf. partie expérimentale).

Il en est de même dans le cas du benzocyclobutane (Tableau 1, entrée 3) [28]. En analysant les cas simples des benchrotrènes monosubstitués $\text{C}_6\text{H}_5\text{RCr}(\text{CO})_3$ par exemple ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ [3], *n*-propyle, *n*-butyle, isobutyle [12], *OMe* [13], *NMe*₂ [20]), il avait été montré que les protons *méta* de ces benchrotrènes monosubstitués résonnent aux champs les plus bas [11,14]; on observe également que les blindages de complexation de ces mêmes protons *méta* sont les plus faibles. Or l'addition majoritaire d'un anion stabilisé par une fonction nitrile ou ester s'effectue sur les carbones *méta* [3].

Par contre le cas du *t*-butylbenzène-chrome-tricarbone ne peut être expliqué: en effet, lors de sa réaction avec un α -cyanocarbanion *, le produit *méta* disubstitué se forme majoritairement [15], ce qui indique le rôle important de l'interaction stérique du groupe *t*-butyle lors de l'approche du nucléophile sur le benchrotrène. En effet, le proton *ortho* au groupe *t*-Bu résonne au champ le plus bas à température ordinaire et à -88°C (cf. partie expérimentale) et le proton *para* subit le plus faible blindage de complexation: l'attaque majoritaire d'un anion de type A était donc attendue soit en *ortho* soit en *para* du groupe *t*-Bu. Ce contre exemple met en évidence la difficulté d'interpréter la régiosélectivité de l'addition d'un anion de type A sur un benchrotrène.

En effet, d'autres paramètres peuvent influencer la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile, l'effet stérique vient d'être signalé dans le cas du *t*-butylbenzène-chrome-tricarbone. Un autre paramètre peut devenir important: l'effet électronique, en effet dans le cas de l'addition d'un anion de type A [16] sur le diméthoxy-1,4 naphthalène-chrome-tricarbone Kündig et al. ont obtenu un produit cinétique ou un produit thermodynamique selon les conditions expérimentales utilisées [7] (Tableau 1, entrée 7).

Ces auteurs ont montré qu'il y avait réarrangement de l'anion de l' η^5 -cyclohexadiényl-chrome-tricarbone ayant subi l'addition d'un nucléophile en C(6)

* $-\text{CCH}_2\text{CN}, -\text{CMe}_2\text{CN}$.

en l'anion de l' η^5 -cyclohexadiényl-chrome-tricarbonyle thermodynamique ayant subi l'addition du nucléophile en C(5) via le diméthoxy-1,4 naphthalène-chrome-tricarbonyle.

Ce phénomène pourrait provenir soit d'une répulsion lors de l'approche du nucléophile sur le carbone C(4) du complexe entre le nucléophile et la paire d'électrons du groupe méthoxy du benchrotrène, soit d'un effet de solvant (la réaction est d'abord faite dans le THF, puis du HMPT est ajouté).

Enfin, le paramètre solvant vient d'être mis en évidence: la proportion des régioisomères obtenus peut dépendre de la température et du temps, selon le solvant utilisé. En effet, dans le cas du méthyl-1, tétrahydroquinoléine-chrome-tricarbonyle, les isomères majoritaires obtenus correspondent bien à une addition du nucléophile sur les carbones éclipsés par un vecteur Cr-CO du conformère le plus stable, mais leurs proportions varient au cours du temps [8] dans le THF, alors que ces proportions sont invariables dans un mélange THF/HMPT.

Conclusion

L'étude du vératrole-chrome-tricarbonyle à l'état solide et en solution par RMN ^1H a été entreprise.

A l'état solide, l'atome de chrome est déplacé du côté opposé aux deux groupes méthoxy. Le complexe adopte une conformation presque décalée.

En solution, les protons en *ortho* des groupes méthoxy résonnent aux champs les plus faibles et subissent le plus faible blindage lors de la complexation du vératrole à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Or ces hydrogènes sont portés par des carbones qui subissent majoritairement l'addition d'un α -cyano carbanion.

Cette observation peut être faite dans le cas d'autres benchrotrènes *ortho* di-substitués, ce qui permet de déterminer rapidement le site d'addition majoritaire du même type d'anion sur un benchrotrène, même si ce dernier ne possède pas une conformation majoritaire éclipsée.

Partie expérimentale

Structure du diméthoxy-1,2 benzène-chrome-tricarbonyle

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$, $M = 274$. Monoclinique, $P2_1/c$, a 15.596(5), b 11.731(3), c 16.727(5) Å, β 157.82(2)°, V 1155 Å³, $Z = 4$, d_c 1.58 mg m⁻³; R final = 0.051 pour 1701 réflexions. Cristal jaune pâle en forme de batonnet obtenu par recristallisation dans l'acétone. Dimensions: 0.6 × 0.2 × 0.2 mm. Diffractomètre automatique Siemens. $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ filtrée au zirconium. Paramètres de la maille affinés à partir de 14 réflexions ($17 < 2\theta < 31^\circ$). 1701 réflexions indépendantes ($\theta \leq 24^\circ$) dont 1338 ont été considérées comme observées ($I \geq 2\sigma(I)$). $h_{\max} = 17$, $k_{\max} = 13$, $l_{\max} = 18$.

L'intensité de la réflexion de référence 3,6,3, n'a pas variée de façon significative au cours des mesures ($\Delta I/I < 0.05$). Correction des effets de Lorentz et de polarisation, mais pas de l'absorption. Structure résolue à l'aide du programme MULTAN [22]. Atomes d'hydrogène localisés sur section ΔF . Minimisation de la fonction $\sum w\Delta F^2$ en utilisant l'approximation des blocs diagonaux. Affinement des paramètres de position de tous les atomes, des paramètres d'agitation thermique anisotrope (Cr, O, C) ou isotropes (H). $R_w = 0.063$. Schéma de pondération $\sqrt{w} = 1$ si $|F_0| < p$ et $\sqrt{w} = p/F_0$ si $|F_0| > p$ avec $p = |F_0^2(\max)/10|^{1/2}$. Valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle: -0.11 et 0.15 eÅ⁻³. $F(000) = 560$. Facteurs de diffusion

tirés de International Tables for X-ray crystallography pour Cr, O, C [23] et de [24] pour H.

Préparation du vératrole-chrome-tricarbonyle

A une solution de vératrole (2.5 g, 18 mmol) dans le mélange THF/*n*-Bu₂O (15 ml/150 ml), on ajoute Cr(CO)₆ (4 g, 18 mmol). Après reflux de 48 h sous argon dans un ballon surmonté d'un large réfrigérant (diamètre intérieur 60 mm), le mélange réactionnel est filtré sur célite, puis évaporé sous vide. Une recristallisation dans l'acétone livre le benchrotène avec un rendement de 91%, F 117°C (F [27] lit. 116°C).

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil WH80 BRUKER à 80 MHz, ou sur un appareil WM250 BRUKER. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS référence interne.

RMN ¹H (acétone-*d*₆) 80 MHz: 5.75 (ArH *ortho*, m, 2H); 5.33 (ArH *meta*, m, 2H); 3.80 (OMe, s, 6H). A -38°C: 5.86 (ArH *ortho*, m, 2H); 5.41 (ArH *meta*, m, 2H); 3.78 (OMe, s, 6H). RMN ¹H (CDCl₃): 5.35 (ArH *ortho*, m, 2H); 5.11 (ArH *meta*, m, 2H); 3.81 (OMe, s, 6H); +Pr(fod)₃ [26]: 4.86 (ArH, s, 4H); 3.15 (OMe, s, 3H).

Préparation du meta-diisopropylbenzène-chrome-tricarbonyle

A une solution de *meta*-diisopropyl-benzène (40 mmol) dans le mélange THF/*n*-Bu₂O (15 ml/150 ml), on ajoute Cr(CO)₆ (40 mmol). Après un reflux de 72 h sous argon dans un ballon surmonté d'un large réfrigérant, le mélange réactionnel est filtré sur célite puis évaporé sous vide. Une recristallisation dans l'acétone livre le benchrotène avec un rendement de 80%. F 79°C (F lit. [11] 79°C). IR (CHCl₃): 1890, 1970 cm⁻¹; (KBr): 1865, 1880, 1960 cm⁻¹. RMN (cf. Tableau 1).

Action de LiCH(Me)CO₂-t-Bu

On prépare une solution de LiN(CHMe₂)₂ par réaction à -10°C d'une solution de HN(CHMe₂)₂ (1.43 ml; 10 mmol) dans le mélange THF/HMPT 1/1 (20 ml) avec une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1.5 M; 6.67 ml; 10 mmol). A cette solution refroidie à -70°C est ajouté H₂C(Me)CO₂-t-Bu (1.51 ml; 10 mmol), puis une solution de *meta*-diisopropyl-benzène-chrome-tricarbonyle (2.98 g; 10 mmol) dans le THF (7 ml) à -78°C. Le mélange réactionnel est ensuite oxydé à l'aide d'une solution d'I₂ (12.69 g; 50 mmol) dans le THF à -78°C. Après agitation à température ordinaire pendant 12 h, la solution est extraite d'une manière habituelle [1]. Le produit est chromatographié sur colonne de silice avec l'éluant 2.5% éther/éther de pétrole. Le (diisopropyl-3',5'-phenyl)-2 propionate de t-butyle est obtenu avec un rendement de 83%.

C₁₉H₃₀O₂, M = 290.4; spectre de masse: M⁺ = 290. IR(CHCl₃): 1720 cm⁻¹. RMN ¹H (250 MHz) (Me₂CO-*d*₆): ArH (3H, 7.00, s); CH(Me)CO₂-t-Bu (1H, q, 3.59); CH(Me)₂ (2H, 6.9, septuplet, J 2.88 Hz); Me (3H, 6.8, d, J 1.37 Hz); t-Bu (9H, s, 1.39); Me (12H, 6.9, d, J 1.26 Hz). RMN ¹H (250 MHz) (CDCl₃): ArH (3H, 6.95, s) CH(Me)CO₂-t-Bu (1H, 3.57 et 3.47, q, J 7 Hz); CH(Me)₂ (2H, 2.87, septuplet, J 7.2 Hz); Me (3H, 1.46, d, J 7 Hz); t-Bu (9H, s, 1.41); Me (12H, 1.26, d, J 7.2 Hz). RMN ¹³C (90 MHz) (CDCl₃): C=O (174.1); ArH (148.8, 141.0, 123.2, 122.9); CHMe₃ (80.2); 46.7 CH(Me)CO₂-t-Bu; 34.2 CHMe₂; 28.0 t-Bu; 24.1 CHMe₂; 18.6 CH(Me)CO₂-t-Bu.

Le t-butyl benzène-Cr(CO)₃ [15] est préparé comme les complexes décrits précédemment: RMN ¹H 250 MHz (Me₂CO): ArH *ortho* (2H, 5.84, dd, J 6.8 et

0.8); ArH *para* (1H, 5.67, t, *J* 6.3 Hz); ArH *mé*ta (2H, 5.52, t, *J* 6.5 Hz); t-Bu (s, 1,32). RMN ¹H à - 88°C: ArH *ortho* 6.05; ArH *para* 5.87; ArH *meta* 5.70; t-Bu 1.33.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur P. Kündig pour les discussions fructueuses qu'ils ont eues avec lui, pour un don de diméthoxy-1,4 naphthalène et de diméthoxy-1,4 naphthalène-chrome-tricarbonyle et pour les données de spectroscopie RMN ¹H du benzocyclobutane et du benchrotrène correspondant, le Professeur N. Platzer pour avoir réalisé et interprété certains spectres de RMN, le CNRS et Rhône-Poulenc pour leurs soutiens financiers.

Bibliographie

- 1 J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1981) 147.
- 2 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 317.
- 3 (a) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, R. Farina et M. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 217. Une régiosélectivité identique a été observée dans le cas de l'action d'un nucléophile sur le cation de l' η^6 -vératrole-manganèse-tricarbonyle: A.J. Pearson et L.C. Richard, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C41; (b) M.F. Semmelhack et G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1675.
- 4 O.S. Mills, *Pure Appl. Chem.*, 20 (1969) 117.
- 5 E.P. Kündig et P.L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 991.
- 6 V. Desobry et E.P. Kündig, *Helv. Chim. Acta*, 64 (1981) 1288.
- 7 E.P. Kündig, V. Desobry et D.P. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6962.
- 8 B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) C34.
- 9 (a) T.A. Albright et B.K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3092; (b) E.L. Mutterties, J.R. Bleeke, E.J. Wucherer et T.A. Albright, *Chem. Rev.*, 82 (1982) 499.
- 10 A. Solladie-Cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3047.
- 11 R.W. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rento et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1214.
- 12 C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1146.
- 13 F. van Meurs, J.M. van der Toorn et H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 341.
- 14 A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426.
- 15 M.F. Semmelhack, J.L. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong et B.K. Carpenter, *Organometallics*, 2 (1983) 467.
- 16 **A** = α -cyano et α -alcoyloxycarbonyl carbanions. La réaction étudiée est celle décrite dans l'éq. 1. L'addition de l'anion a été effectuée le plus souvent dans un mélange THF/HMPT et quelques fois dans le THF. Les anions les plus utilisés sont: $^-$ CRR'X avec R = R' = H, CH₃; R = H, R' = CH₃ et X = CN, CO₂-t-Bu.
- 17 V. Kunz et W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1052.
- 18 C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 125.
- 19 W.R. Jackson, I.D. Rae, M.G. Wong, M.F. Semmelhack et J. Garcia, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 1359.
- 20 R.V. Emanuel et E.W. Randall, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 3002.
- 21 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, J.M. Normant et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1983) C21
- 22 P. Main, M.M. 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.
- 23 International tables for X-Ray Crystallography, Tome IV, p. 202-207, Birmingham, Kynoch Press, 1974.
- 24 R.F. Steward, E.R. Davidson et W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 25 (a) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, J.L. Garcia, J.J. Harrison, Y. Thebtaramonth, W. Wulff et A. Yamashita, *Tetrahedron*, 23 (1981) 3957; (b) M.F. Semmelhack, W. Wulff et J.L. Garcia, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C5.
- 26 N. Platzer, C. Lang, J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II (1975) 227.
- 27 W. McFarlane et S.O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 147.
- 28 Communication personnelle: P. Kündig a montré qu'on anion en α d'une fonction nitrile s'additionne majoritairement en *ortho* de la jonction de cycle.