

Journal of Organometallic Chemistry, 363 (1989) 103–121
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09510

Substitutions nucléophiles aromatiques S_NAr *cine* et *télé* sur l'*ortho*, le *méta* et le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch*, Eric Rose, Assia Semra,

Université P. et M. Curie, Laboratoire de Chimie Organique, UA 408 T 45, 4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 (France)

et Claudette Bois

Université P. et M. Curie, Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, UA 419, 4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 30 juillet 1988)

Abstract

The study of the regioselectivity of the addition of a nucleophile to chlorotoluenetricarbonylchromium complexes, under *cine* or *tele* S_NAr conditions, indicated that stabilized carbanions added predominantly to the carbon eclipsed by a Cr–CO bond of the most stable conformer. The conformation of *p*-chlorotoluenetricarbonylchromium has been studied, in solution by 1H NMR and in the solid state by X-ray crystallography.

Résumé

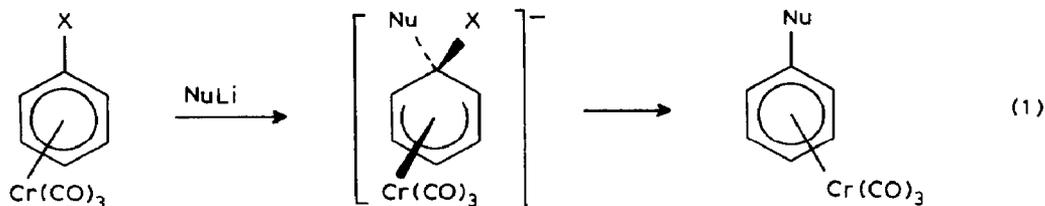
L'étude de la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile sur des chlorotoluènetricarbonylchrome dans des conditions de substitution nucléophile aromatique *ciné* et *télé* indique qu'un carbanion stabilisé s'additionne majoritairement sur un carbone éclipsé par un vecteur carbonylchrome du conformère le plus stable. La conformation du *p*-chlorotoluènetricarbonylchrome a été déterminée en solution par RMN 1H et à l'état solide par radiocristallographie.

Introduction

Les premières réactions d'addition d'un nucléophile sur un complexe arènetri-carbonylchrome (ou benchrotrène [1*]) ont été décrites dans la littérature dans le

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

cas des halogénobenchrotrènes [2]: le nucléophile s'additionne sur le carbone



portant l'halogénure pour conduire à un complexe anionique intermédiaire qui élimine l'halogénure selon l'équation 1. Nous avons rapporté dans trois communications préliminaires trois nouvelles substitutions lorsque l'addition d'un nucléophile sur un benchrotrène est suivie d'un traitement à l'acide trifluoroacétique. Dans ce cas, le nucléophile s'additionne sur le carbone *ortho* [3a], *mé*ta [3b] ou *para* [3c] du groupe partant (eq. 2a–2c, Schéma 1). Ces réactions correspondent respectivement à

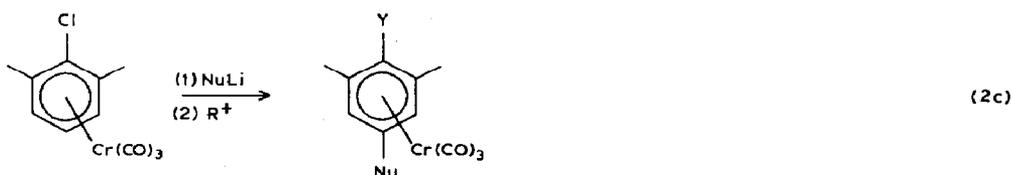
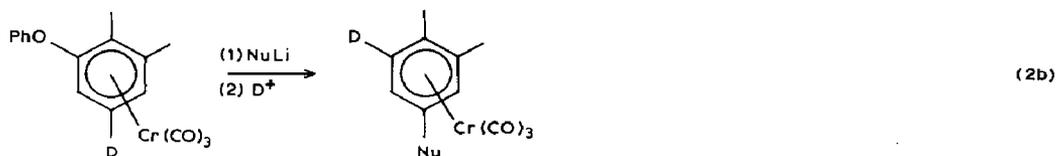
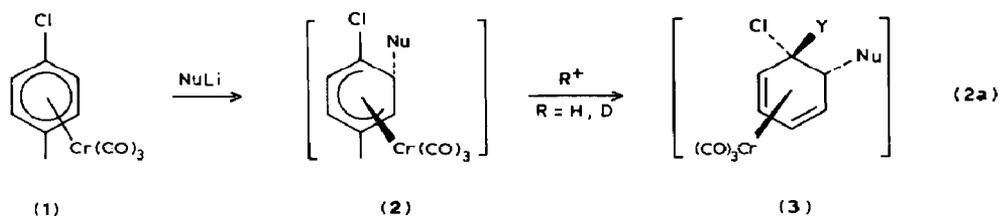


Schéma 1. a: $Y = H$, $Nu = CMe_2CN$; b: $Y = D$; $Nu = CMe_2CN$; c: $Y = H$, $Nu = CH(Me)CN$; d: $Y = H$ ou D , $Nu = CHS(CH_2)_3$; e: $Y = H$ ou D , $Nu = C(Ph)S(CH_2)_3S$.

des réactions de S_NAr *ciné*, *télé-méta* (3d) et *télé-para*. L'obtention d'un cyclohexadiène **4a** (éq. 2a), dont la structure radiocristallographique a été réalisée dans le cas où le nucléophile est le lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 [3e] est en faveur d'un η^4 -cyclohexadiènetricarbonylchrome intermédiaire **3** qui n'a pas pu être isolé *. Cet article présente d'une part les résultats que nous avons obtenus lors de l'action de différents nucléophiles sur l'*ortho*, le *méta* et le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome et d'autre part l'étude conformationnelle de ces complexes en solution par RMN 1H et à l'état solide dans le cas du *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome par radiocristallographie.

Résultats

Action des nucléophiles sur le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome

Le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome (**1**) soumis à l'action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile puis à celle de CF_3CO_2H à $-78^\circ C$ fournit le complexe **5a** (42%) et un mélange des cyclohexadiènes isomères **4a** (20%) (éq. 2a) (Tableau 1, entrée 1). Si CF_3CO_2D est utilisé, les composés **4b** et **5b** sont obtenus.

Soumis à l'action du lithio-2 propionitrile, puis à celle de CF_3CO_2R (R = H ou D), le complexe **1** livre les complexes **5c** (39%) et **6c** (14%) (Tableau 1, entrée 2). Soumis à l'action du lithio-2 dithiane-1,3 puis à celle de CF_3CO_2H , le complexe **1** donne les complexes **5d** (13%) et **6d** (30%) ainsi que les cyclohexadiènes **4d** (20%) (Tableau 1, entrée 3). Nous avons décrit dans le cas où le lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 est utilisé que le complexe **5e** (18%) et le cyclohexadiène **4e** (70%) étaient obtenus [3e] (Tableau 1, entrée 4). Cette dernière réaction a été effectuée en changeant les paramètres temps et température avant l'addition de l'acide: les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1, entrées 4 à 9. A basse température, seuls les produits **4e** et **5e** qui correspondent à une addition *ciné* du nucléophile, sont obtenus. A des températures supérieures à $-10^\circ C$, entrées 6–8, le complexe anionique **2** se réarrange via l'intermédiaire **7e** pour donner un complexe **8e** résultant d'une addition *ipso* du nucléophile, complexe qui devient majoritaire lorsque le milieu réactionnel est ramené à $25^\circ C$ pendant plusieurs heures (entrée 9) et qui correspond à la réaction classique de S_NAr *ipso* [2]. Ces données peuvent se traduire par l'équilibre suivant (éq. 3) **.

Des résultats similaires démontrant d'une part, la réversibilité de l'addition de certains anions et d'autre part, la régiosélectivité des attaques nucléophiles en fonction de la température et (ou) du temps de réaction, avaient déjà été décrits dans la littérature [4].

Lorsque l'acide trifluoroacétique deutérié est utilisé, le complexe **5b** et les cyclohexadiènes **4b**, par exemple, sont partiellement deutériés. L'incorporation du deutérium n'est pas totale comme l'indiquent les spectres de RMN 1H , ^{13}C et de masse. La deutérioration s'effectue à 60% alors qu'elle est totale dans le cas de **4e** et **5e**. Une interprétation possible de ces résultats serait fournie en invoquant le mode

* Complexe à **16e**, mais sans doute solvaté par une molécule de THF. De tels complexes ont été décrits dans la littérature [8] sous forme de bis(η^4 -cyclohexadiène) $_2Cr(CO)_2$ (complexes jaunes).

** Semmelhack et al. avaient montré que les proportions des composés obtenus au cours du temps changent lorsque le chlorobenzènetricarbonylchrome est soumis à l'action d'un nucléophile suivie d'un traitement à l'iode [7].

Tableau 1

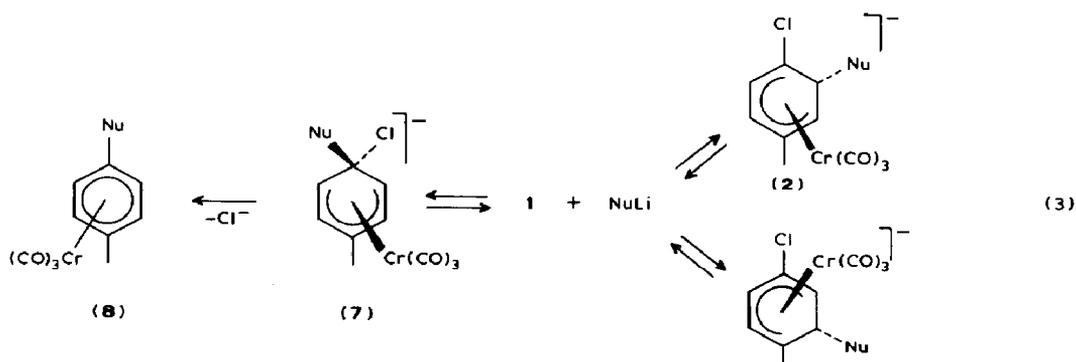
Produits formés lors de l'addition d'un nucléophile sur le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide

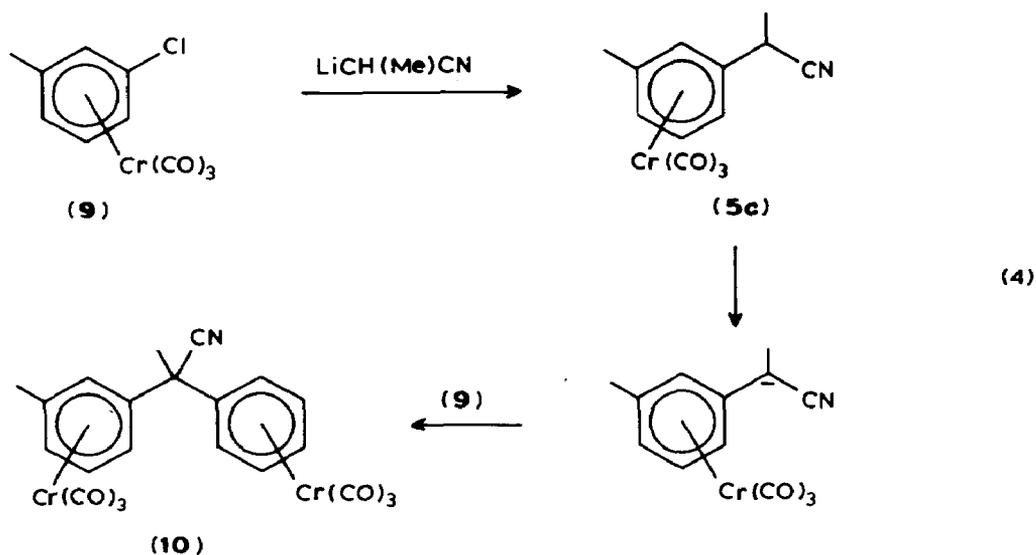
Entrée	Nu ^a	t ^b (h)	T (°C)	<i>cine</i> (Rd ¹)	<i>tele- meta</i> ^d	<i>ipso</i> ^e	cyclohexa- diènes (Rdt.)	Produit de départ
1	C(CH ₃) ₂ CN	0.75	-78	5a (42)			4a (20) ^f	
2	CH(CH ₃)CN	0.75	-78	5c (39)	6c (14)			
3	CHS(CH ₂) ₃ S	2	-78	5d (13)	6d (30)		44 (20)	
		0.33	0					
4	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	0.75	-78	5e (18)			4e (70) ^g	1 (5)
5	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	0.75	-78				4e (70)	1 (5)
		0.10	0	5e (18)				
6	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	0.33	-78			8e (8)	4e (40)	1 (10)
		0.50	0	5e (13)				
7	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	0.10	-78					
		0.50	0	5e (11)		8e (11)	4e (45)	1 (10)
8	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	1.5	-10	5e (15)		8e (10)	4e (20)	1 (36)
9	$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	1.5	-78					
		20	25			8e (40) ^h		1 (30)

^a NuLi dans le THF suivie d'un traitement acide sauf entrée 9. ^b Temps pendant lequel NuLi se trouve en présence du benchrotène à la température T °C. ^c Arènetricarbonylchrome résultant d'une S_NAr *ciné*. ^d Complexes résultant d'une S_NAr *télé-méta*. ^e Complexes résultant d'une S_NAr *ipso*. ^f Cyclohexadiènes isomères. ^g Résultant d'une addition *ciné*: cyclohexadiène non contaminé par d'autres isomères [3e]. ^h Réaction sans traitement acide.

de préparation du lithio-2 méthyl-2 propionitrile et celle du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3. En effet, le premier est préparé à partir de diisopropylamidure de lithium, lui-même obtenu par action de n-BuLi sur la diisopropylamine. En d'autres termes, dans le milieu réactionnel, la diisopropylamine et l'acide trifluoroacétique deutérié peuvent échanger un hydrogène ou un deutérium. Lors de la préparation du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 à partir de phényl-dithiane et de n-BuLi, il n'y a pas de source de protons et l'incorporation de deutérium avec CF₃CO₂D est totale.

Afin de prouver la structure du complexe 5c, celui-ci a été synthétisé par action du lithio-2 propionitrile sur le *méta*-chlorotoluènetricarbonylchrome (9) dans des conditions de S_NAr *ipso*. Mais ce complexe représente le produit minoritaire, en effet une réaction parasite mettant en jeu l'acidité de l'hydrogène benzylique fournit



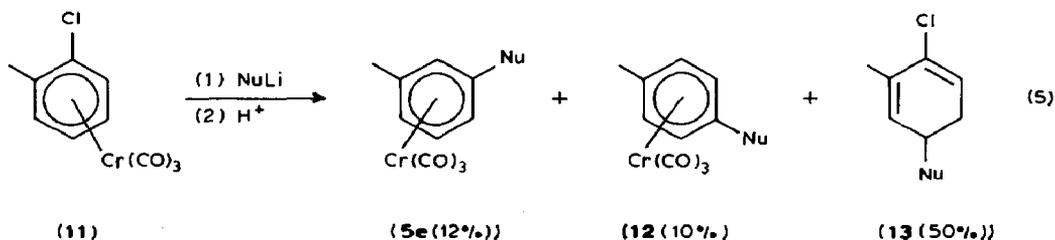


majoritairement le complexe dinucléaire du chrome 10 selon l'équation 4. Le complexe 5c est constitué d'un mélange 50/50 de deux diastéréoisomères dont les polarités sont légèrement différentes, car par chromatographie éclair sur silice 15μ , des fractions de mélange où les diastéréoisomères sont dans des rapports très différents, sont obtenues et caractérisées par RMN ^1H .

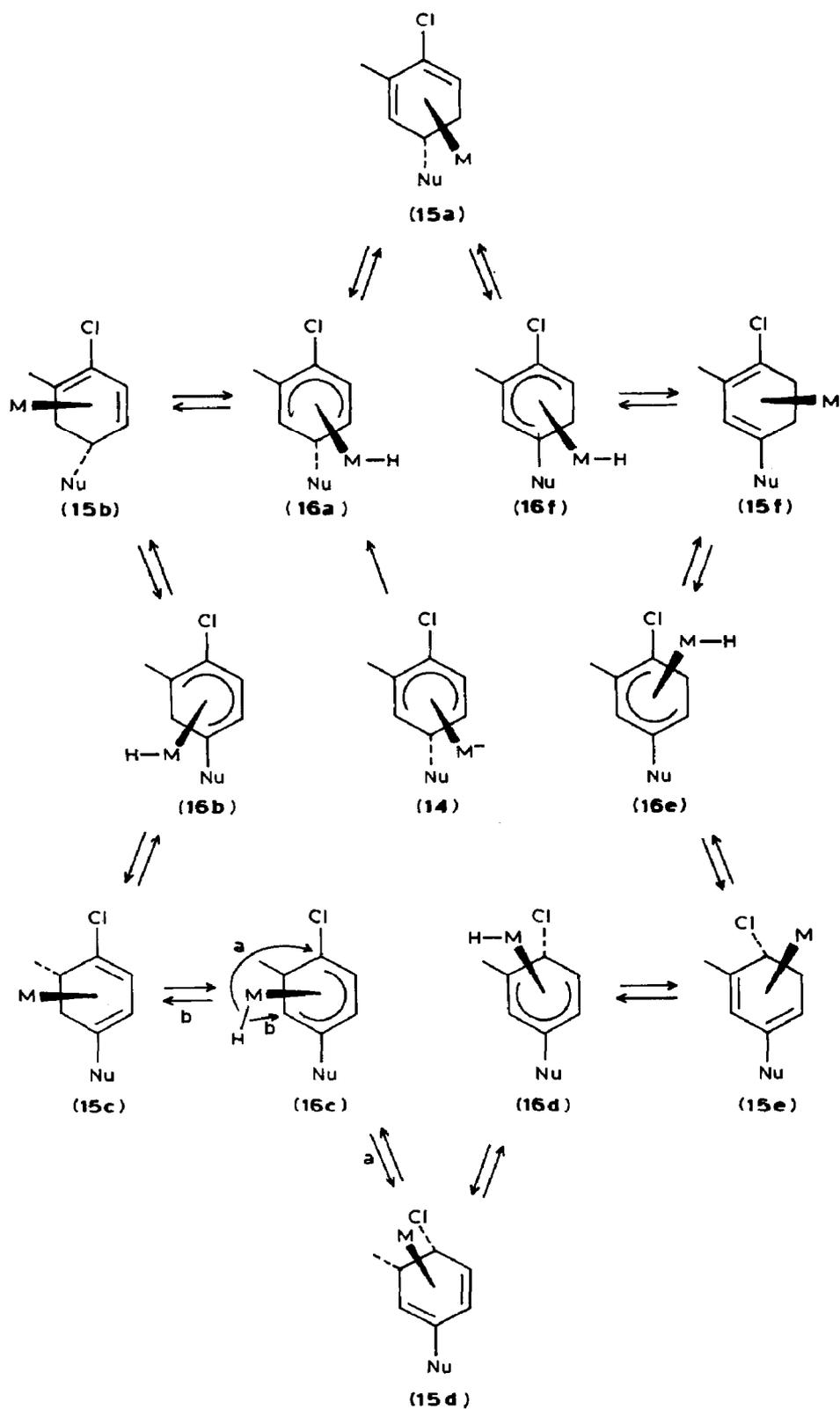
Il est à noter que le complexe 6c représente le premier complexe obtenu par une $S_N\text{Ar}$ *méta-télé* sur un benchrotène chloré décrit dans la littérature (Tableau 1, entrée 2).

Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur l'*ortho*-chlorotoluènetricarbonylchrome

L'action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur l'*ortho*-chlorotoluènetricarbonylchrome (11) conduit, après traitement à l'acide trifluoroacétique, aux complexes 5e (12%) et 12 (10%) et au cyclohexadiène 13 (50%) (éq. 5) (Tableau 2,



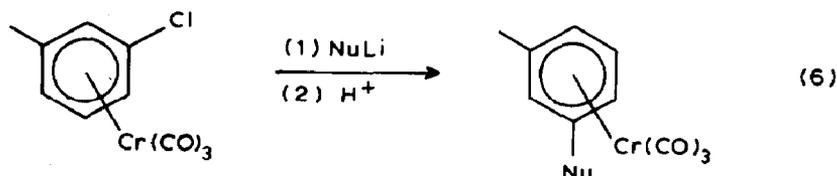
entrée 1). Il est à remarquer que le complexe *ortho*-disubstitué résultant de l'addition du nucléophile en position *ortho* par rapport au groupe méthyle n'est pas obtenu, peut être à cause de l'interaction stérique lors de l'approche du nucléophile en *ortho* du groupe méthyle. Le nucléophile s'additionne donc minoritairement en position *ortho* et *méta* du chlore ($S_N\text{Ar}$ *ciné* et *méta-télé*) pour conduire aux complexes 5e et 12 et majoritairement en position *para* du chlore ($S_N\text{Ar}$ *para-télé*) pour conduire au cyclohexadiène 13. La formation du complexe 5 pourrait correspondre aussi à une addition du nucléophile selon une $S_N\text{Ar}$ *para-télé* suivie d'une

Schéma 2. M = Cr(CO)₃.

migration des doubles liaisons et élimination d'HCl. Selon cette interprétation, les composés **5** et **13** résulteraient d'une S_NAr *para-télé* en contradiction avec un rendement élevé en cyclohexadiène **13**. Les composés **15** sont en équilibre avec les hydrures de chrome **16**. L'un de ces complexes **15a** serait le précurseur du cyclohexadiène **13** par perte de la partie organométallique (Schéma 3).

Action de nucléophiles sur le *mé*ta-chlorotoluènetricarbonylchrome

L'action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le *mé*ta-chlorotoluènetricarbonylchrome (**9**) conduit après traitement acide au complexe **5a** (62%) (éq. 6)



(Tableau 2). Dans les mêmes conditions, l'action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 fournit le complexe **5e** (58%) (éq. 6). Dans les deux cas, aucune trace de produit *ortho*-disubstitué résultant d'une réaction de S_NAr *ciné* n'a été détectée. La seule réaction qui se produit est donc une S_NAr *mé*ta-télé.

Etude conformationnelle de l'*ortho*-, du *mé*ta- et du *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome

En solution par RMN ¹H. Il est généralement admis [5] que les complexes arènetricarbonylchrome en solution sont en équilibre entre les 2 conformations suivantes où le chlore est soit éclipsé, soit *anti*-éclipsé par un vecteur carbonylchrome (Schéma 3).

Dans ces conditions il est possible de calculer par étude RMN ¹H la population *x* du conformère **1a** [5a,5e]. Or dans le cas du *para*-chloro-toluènetricarbonylchrome, les protons aromatiques résonnent sous forme de deux doublets à 5.67 et 5.90 ppm. Pour pouvoir attribuer ces signaux aux protons *ortho* et *mé*ta par rapport au chlore, le complexe a été lithié avec du n-BuLi puis deutérié avec CF₃CO₂D sachant que la

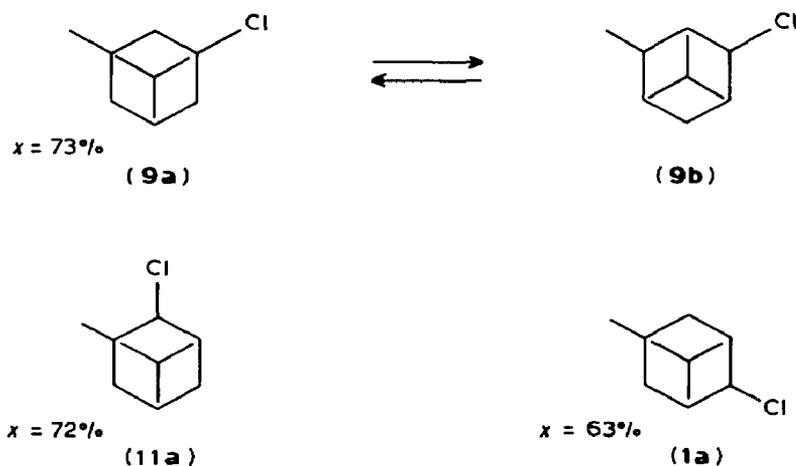
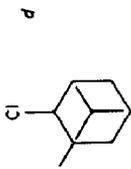
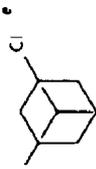
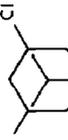
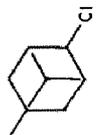
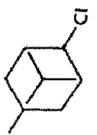
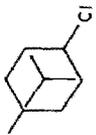
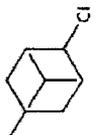


Schéma 3. Population *x* du conformère dont un vecteur Cr-CO éclipse le groupe méthyle (indice a).

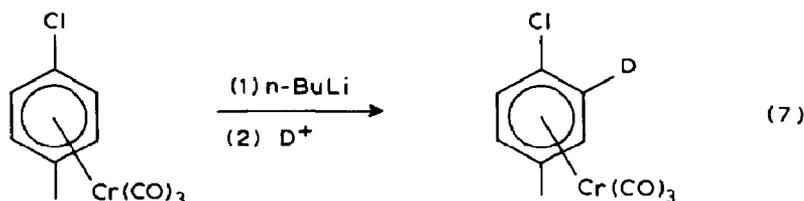
Tableau 2
 Produits formés lors de l'addition de NuLi suivie d'un traitement acide sur des complexes arénetricarbonylchromes

Entrée	Complexe	Nu	<i>cine</i> (Rdt.)	<i>télé-méta</i> (Rdt.)	<i>télé-para</i> (Rdt.)	Cyclohexadiènes (Rdt.)	<i>cine / télé-méta / télé-para</i>
1		$\overline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$	0	12 (10)	5e (12) ^a	13 (50) ^a	0/14/86
2		$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	0	5a (62) ^b			0/100/0
3		$\overline{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$	0	5e (58) ^b			0/100/0

4		$\overline{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	5e (18)	4e (70) ^{b,c}	100/0/0
5		$\overline{\text{C}(\text{H})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$	5d (13)	4d (20) ^h	-/majoritaire ^{h,i} /-
6		$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	5a (42)	4a (20) ^h	majoritaire ^{h,i} /-/
7		$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	5c (39)	6c (14)	74 ^j /26/0

^a La formation de ce complexe pourrait être aussi expliquée par une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ciné en *ortho* du chlore. ^b Non contaminé par d'autres produits. ^c Obtenu par une addition ciné du nucléophile. ^d $x = 72\%$; population du conformère majoritaire représentée par le symbole qui schématise le trépiéd $\text{Cr}(\text{CO})_3$. ^e $x = 73\%$. ^f $x = 63\%$. ^g Isomère correspondant à une addition télé-para du nucléophile. ^h Les proportions des différents isomères n'ont pas été déterminées. ⁱ Addition télé-para majoritaire; addition irréversible du nucléophile. ^j Addition ciné majoritaire; addition réversible du nucléophile.

deutériation s'effectue régiosélectivement en *ortho* du chlore (éq. 7): les protons en *ortho* du chlore résonnent au champ le plus faible. Les protons du *para*-chlorotoluène résonnent à 7.16 ppm (2H *ortho*/Cl) et à 7.03 ppm (2H *meta*/Cl). La population x du conformère 1a est donnée par l'équation: $\delta_3 - \delta_2 = 0.88(2x - 1)$ [5a] avec $\delta_3 = 5.90$ et $\delta_2 = 5.67$ ppm, d'où x 63%. Le conformère majoritaire éclipse donc le groupe



méthyle et les deux carbones en *ortho* du chlore. Sachant qu'en général, le proton qui subit le blindage de complexation le plus faible* (le proton H3 en *ortho* du chlore dans notre cas) et (ou) qui résonne au champ le plus bas est porté par un carbone qui subit majoritairement l'addition d'un α -cyano ou d'un α -alkoxycarbonyl carbanion ou de l'anion du phényldithiane, il était possible de prévoir une addition majoritaire de tels carbanions en C3 [5e] (Tableau 1, entrées 1,2,4).

Tableau 3

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du *para*-chloro-toluénetricarbonylchrome

Atome	x/a	y/b	z/c	U (equiv) ^a
Cr(1)	0.67862(6)	0.96855(6)	-0.24874(3)	0.0343
Cl(a)	0.6970(3)	0.6961(2)	0.00732(9)	0.0676
Cl(b)	0.570(1)	0.7274(7)	-0.4614(3)	0.0767
O(1)	0.8957(4)	1.1564(4)	-0.1105(2)	0.0716
O(2)	0.9356(4)	1.1712(4)	-0.4255(2)	0.0832
O(3)	0.3214(3)	1.3539(3)	-0.2707(2)	0.0628
C(1)	0.6602(4)	0.7106(4)	-0.1222(2)	0.0439
C(2)	0.8448(4)	0.6466(4)	-0.1930(2)	0.0440
C(3)	0.8155(5)	0.6561(4)	-0.2955(2)	0.0469
C(4)	0.6022(5)	0.7274(4)	-0.3296(2)	0.0472
C(5)	0.4218(4)	0.7967(4)	-0.2589(2)	0.0454
C(6)	0.4485(4)	0.7881(4)	-0.1547(2)	0.0463
C(7a)	0.573(1)	0.7264(8)	-0.4370(4)	0.0656
C(7b)	0.691(3)	0.701(2)	-0.013(1)	0.082(6)*
C(8)	0.8125(5)	1.0854(4)	-0.1644(2)	0.0482
C(9)	0.8387(5)	1.0892(4)	-0.3584(2)	0.0526
C(10)	0.4596(4)	1.2066(4)	-0.2618(2)	0.0449
H(2)	0.9945	0.5990	-0.1673	0.059(4)*
H(3)	0.9435	0.6135	-0.3450	0.059(4)*
H(5)	0.2720	0.8510	-0.2845	0.059(4)*
H(6)	0.3170	0.8455	-0.1025	0.059(4)*
H(71a)	0.4134	0.7821	-0.4452	0.1000*
H(72a)	0.6667	0.8167	-0.4788	0.1000*
H(73a)	0.6226	0.5819	-0.4518	0.1000*

^a U^* sont des U isotropes.

* $\Delta\delta(\text{H } ortho/\text{Cl}) = 1.26$ et $\Delta\delta(\text{H } meta/\text{Cl}) = 1.36/\text{CDCl}_3$; $\Delta\delta = \delta\text{H}(\text{arène libre}) - \delta\text{M}(\text{complexe})$.

Tableau 4

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) du *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome

Cr(1)–C(8)	1.836(3)
Cr(1)–C(9)	1.836(3)
Cr(1)–C(10)	1.834(3)
Cr(1)–Cr(1)	2.223(2)
Cr(1)–C(2)	2.215(2)
Cr(1)–C(3)	2.210(2)
Cr(1)–C(4)	2.237(2)
Cr(1)–C(5)	2.199(2)
Cr(1)–C(6)	2.215(3)
C(8)–O(1)	1.149(3)
C(9)–O(2)	1.145(3)
C(10)–O(3)	1.145(3)
C(1)–C(2)	1.406(4)
C(2)–C(3)	1.384(4)
C(3)–C(4)	1.407(4)
C(4)–C(5)	1.396(4)
C(5)–C(6)	1.405(4)
C(1)–C(6)	1.392(4)
C(1)–Cl(a)	1.746(3)
C(1)–C(7b)	1.47(1)
C(4)–Cl(b)	1.784(4)
C(4)–C(7a)	1.458(5)
C(9)–Cr(1)–C(8)	88.0(1)
C(10)–Cr(1)–C(8)	89.8(1)
C(10)–Cr(1)–C(9)	87.2(1)
O(1)–C(8)	179.0(3)
O(2)–C(9)–Cr(1)	177.5(3)
O(3)–C(10)–Cr(1)	179.1(2)
C(6)–C(1)–C(2)	120.5(2)
C(3)–C(2)–C(1)	119.9(2)
C(4)–C(3)–C(2)	120.7(2)
C(5)–C(4)–C(3)	118.7(2)
C(6)–C(5)–C(4)	121.3(2)
C(5)–C(6)–C(1)	118.9(2)
Cl(a)–C(1)–C(2)	119.8(2)
Cl(a)–C(1)–C(6)	119.7(2)
C(7b)–C(1)–C(2)	120.0(6)
C(7b)–C(1)–C(6)	119.4(6)
Cl(b)–C(4)–C(3)	119.3(3)
Cl(b)–C(4)–C(5)	122.0(3)
C(7a)–C(4)–C(3)	119.8(3)
C(7a)–C(4)–C(5)	121.5(3)
<i>Angles de torsion</i>	
C(8)–Cr(1)–cent–C(1)	18.1(2)
C(9)–Cr(1)–cent–C(3)	19.6(2)
C(10)–Cr(1)–cent–C(5)	18.9(2)

La population x du conformère **9a** du *mé*ta-chlorotoluènetricarbonylchrome est de 73%, par conséquent une addition majoritaire d'un anion stabilisé est attendue en C5, ce qui est observé (Tableau 2, entrées 2,3).

Tableau 5

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du *para*-chlorotoluènetricarboxylchrome

Atome	x/a	y/b	z/c	$U(\text{equiv})^a$
Cr(1)	0.67862(6)	0.96855(6)	-0.24874(3)	0.0343
Cl(a)	0.6970(3)	0.6961(2)	0.00732(9)	0.0676
Cl(b)	0.570(1)	0.7274(7)	-0.4614(3)	0.0767
O(1)	0.8957(4)	1.1564(4)	-0.1105(2)	0.0716
O(2)	0.9356(4)	1.1712(4)	-0.4255(2)	0.0832
O(3)	0.3214(3)	1.3539(3)	-0.2707(2)	0.0628
C(1)	0.6602(4)	0.7106(4)	-0.1222(2)	0.0439
C(2)	0.8448(4)	0.6466(4)	-0.1930(2)	0.0440
C(3)	0.8155(5)	0.6561(4)	-0.2955(2)	0.0469
C(4)	0.6022(5)	0.7274(4)	-0.3296(2)	0.0472
C(5)	0.4218(4)	0.7967(4)	-0.2589(2)	0.0454
C(6)	0.4485(4)	0.7881(4)	-0.1547(2)	0.0463
C(7a)	0.573(1)	0.7264(8)	-0.4370(4)	0.0656
C(7b)	0.691(3)	0.701(2)	-0.013(1)	0.082(6)*
C(8)	0.8125(5)	1.0854(4)	-0.1644(2)	0.0482
C(9)	0.8387(5)	1.0892(4)	-0.3584(2)	0.0526
C(10)	0.4596(4)	1.2066(4)	-0.2618(2)	0.0449
H(2)	0.9945	0.5990	-0.1673	0.059(4)*
H(3)	0.9435	0.6135	-0.3450	0.059(4)*
H(5)	0.2720	0.8510	-0.2845	0.059(4)*
H(6)	0.3170	0.8455	-0.1025	0.059(4)*
H(71a)	0.4134	0.7821	0.4452	0.100*
H(72a)	0.6667	0.8167	-0.4788	0.1000*
H(73a)	0.6226	0.5819	-0.4518	0.1000*

^a U^* sont des U isotropes.

Tableau 6

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du *para*-chlorotoluènetricarboxylchrome

Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme:

$$\exp[-2^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Atome	$U(11)$	$U(22)$	$U(33)$	$U(23)$	$U(13)$	$U(12)$
Cr(1)	0.0294(2)	0.0276(2)	0.0495(2)	-0.0058(2)	-0.0059(2)	-0.0040(1)
Cl(a)	0.093(1)	0.065(7)	0.0529(6)	0.0035(5)	-0.0192(6)	-0.0152(6)
Cl(b)	0.155(5)	0.079(3)	0.069(2)	-0.018(2)	-0.053(3)	-0.036(3)
O(1)	0.095(2)	0.071(1)	0.090(2)	-0.009(1)	-0.042(1)	-0.036(1)
O(2)	0.092(2)	0.091(2)	0.084(2)	-0.000(1)	0.026(1)	-0.036(2)
O(3)	0.051(1)	0.039(1)	0.122(2)	-0.005(1)	-0.010(1)	0.0101(9)
C(1)	0.051(2)	0.031(1)	0.054(2)	0.001(1)	-0.010(1)	-0.011(1)
C(2)	0.042(1)	0.029(1)	0.068(2)	-0.004(1)	-0.013(1)	0.001(1)
C(3)	0.050(2)	0.031(1)	0.067(2)	-0.015(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
C(4)	0.064(2)	0.033(1)	0.060(2)	-0.008(1)	-0.017(1)	-0.016(1)
C(5)	0.039(1)	0.036(1)	0.083(2)	-0.002(1)	-0.019(1)	-0.014(1)
C(6)	0.041(1)	0.039(1)	0.066(2)	-0.003(1)	-0.001(1)	-0.014(1)
C(7a)	0.111(5)	0.061(4)	0.058(3)	-0.010(2)	-0.026(3)	-0.033(4)
C(8)	0.049(2)	0.039(1)	0.063(2)	-0.001(1)	-0.014(1)	-0.011(1)
C(9)	0.049(2)	0.046(2)	0.063(2)	-0.011(1)	0.002(1)	-0.009(1)
C(10)	0.040(1)	0.037(1)	0.062(2)	-0.006(1)	-0.003(1)	-0.009(1)

La même conclusion est obtenue dans le cas de l'*ortho*-chlorotoluènetri-carbonylchrome (*x* 72%) (Tableau 2, entrée 1): les cyclohexadiènes **13** et le complexe **5** résultent bien de l'addition d'un nucléophile sur un carbone éclipsé par un vecteur carbonylchrome.

A l'état solide. La structure radiocristallographique du *para*-chlorotoluènetri-carbonylchrome indique qu'il y a une occupation désordonnée des mêmes sites par le chlore et le méthyle, désordre qui est connu dans ce genre de composés [6]. Les taux d'occupation affinés sont fixés aux valeurs de 72 et 28%, en d'autres termes, la population du conformère **1a** à l'état solide est de 72% alors qu'en solution, elle est de 63%. Le conformère majoritaire à l'état solide et en solution correspond donc à celui où l'un des vecteurs Cr-CO éclipse le groupe méthyle (Fig. 1 et 2). Les coordonnées atomiques et les distances et angles de valence de ce complexe sont rapportées dans les Tableaux 3 à 6.

Cette étude montre que l'addition d'un anion stabilisé s'effectue majoritairement sur un carbone éclipsé par un vecteur carbonylchrome du conformère le plus stable des *o*-, *m*- et *p*-chlorotoluènetricarbonylchrome, conclusion à laquelle nous étions parvenus dans le cas des complexes arènetricarbonylchrome non halogénés [5e,5g].

Les substitutions nucléophiles aromatiques *ciné* et *télé* que nous avons mises en évidence présentent l'avantage de permettre une fonctionnalisation d'un benchrotrène substitué sans perte de l'entité tricarbonylchrome.

Partie expérimentale (cf. les généralités décrites dans la réf. 3d)

Action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le para-chlorotoluènetricarbonylchrome suivie d'addition d'acide

A du lithio-2 méthyl-2 propionitrile (2 mmol) préparé selon la réf. 3d en solution dans le THF à -78°C on ajoute le complexe **1** [10] (500 mg, 1.9 mmol) en solution dans le THF (10 ml). On agite 45 min à -78°C puis on transfère sous azote à l'aide d'une canule, le milieu réactionnel résultant dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{R}$ (R = H ou D) (0.7 ml, 9.5 mmol) à -78°C . La solution devient rouge foncé * et s'éclaircit lorsqu'elle est portée à température ambiante pour devenir jaune-verte. Après extraction (éther, KOH/ H_2O) et traitement habituel, on sépare successivement les cyclohexadiènes **4a** (74 mg) et le complexe **5a** (220 mg) par chromatographie éclair. Le complexe **5a** est recristallisé dans l'acétone, et les cyclohexadiènes isomères **4a** se présentent sous forme d'une huile incolore. Cyclohexadiènes **4a** [9*] (Rdt. 20%). $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClN}$; $M = 195.5$. SM: *m/e* 195. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 6H ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) 1.42–1.56 (m); 3H (CH_3) 1.79–1.87 (m); 3H (H5, H6) 2.36–2.63 (m); 2H (H2, H3) 5.67–6.37 (m). Complexe **5a** cristaux jaunes (Rdt. 40%). F 134°C ; $M = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CrNO}_3 = 295$; SM/ NH_3 : 313 ($M + 18$), 296 ($M + 1$), 177 ($M - \text{Cr}(\text{CO})_3 + 18$), 162. Analyse Trouvé: C, 56.83; H, 4.45; Cr, 17.64; N, 4.73. Calc.: C, 56.94; H, 4.44; Cr, 17.61; N, 4.74%. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 6H ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) 1.76 (s); 3H (CH_3) 2.25 (s); 4H (H-Ar) 5.68 (m). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.74 (CH_3); 28.93 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 37.48 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 89.80 (C4); 92.81–94.81 (C2,5,6); 110.39–115.78 (C1, C3); 122.00 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 233.10 (CO).

* Cette couleur est sans doute due à l'hydrure de chrome qui se forme.

Complexe **5b**: $C_{14}H_{12}OCrNO_3$; $M = 296$; SM: m/e 296, 160. Analyse Trouvée: C, 56.62; H, 4.26; Cr, 17.53; N, 4.86. Calc.: C, 56.75; H, 4.08; Cr, 17.55; N, 4.73%. RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): Spectre identique à celui de **5a**, cependant le massif correspondant aux protons aromatiques qui résonnent à 5.68 intègre pour 3.4 protons (ce qui correspond à une deutériation en C4 de l'ordre de 60%). RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): On note par rapport au spectre RMN ^{13}C du complexe **13a**, une diminution sensible de l'intensité du pic à 89.80 correspondant au carbone C4.

Action du lithio-2 propionitrile sur le para-chlorotoluènetricarbonylchrome 1 suivie d'un traitement acide

A du lithio-2 propionitrile [3d] (2.28 mmol) en solution dans le THF (5 ml) à $-78^\circ C$, on ajoute une solution de *para*-chlorotoluène- $Cr(CO)_3$ (**1**) (600 mg, 2.28 mmol) dans le THF (20 ml) refroidie à $-78^\circ C$. Au bout de 45 min, le mélange réactionnel est transféré dans une solution de CF_3CO_2H (1 ml, 13.46 mmol) dans le THF (2 ml) $-78^\circ C$ sous azote. On observe alors une coloration rouge foncé qui s'éclaircit progressivement lors du réchauffement à température ordinaire. Au bout de 16 h d'agitation à $25^\circ C$, on procède à l'extraction (Et_2O , KOH/H_2O). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, évaporée sous pression réduite puis purifiée par chromatographie éclair. On recueille successivement le complexe **5c** (250 mg), puis le complexe **6c** (90 mg) après recristallisation dans l'acétone.

Complexe **5c**: Rdt. 39%; cristaux jaunes; F $78^\circ C$; $C_{13}H_{11}CrNO_3$; $M = 281$; IR ($CHCl_3$): 1975, 1900 cm^{-1} ; SM: m/e 281, 225, 197, 170, 145 et 130. Analyse Trouvée: C, 55.40; H, 4.02; Cr, 18.41; N, 5.11. Calc.: C, 55.51; H, 3.94; Cr, 18.49; N, 4.98. RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 3H ($CH(CH_3)CN$) 1.68 (d, J 7.2 Hz); 3H (CH_3) 2.24 (s), 2.28 (s) (deux diastéréoisomères); 1H ($CH(CH_3)CN$) 4.02 (q, J 7.2 Hz), 4.04 (q, J 7.2 Hz) (deux diastéroisomères); 4H (H-Ar) 5.67 (m) (5.4 à 5.9). RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): 20.63; 21.68 (CH_3 , $CH(CH_3)CN$); 31.22 ($CH(CH_3)CN$); 89.63; 90.96; 93.74; 93.93; 95.86 (C2,3,4,6); 92.78 (C1); 111.13; 111.31 (C5); 120.38 (CN); 233.86 (CO).

Complexe **6c**: Rdt. 14%; cristaux jaunes; F $79^\circ C$; $C_{13}H_{11}CrNO_3$; $M = 281$; IR ($CHCl_3$): 1975, 1900 cm^{-1} ; SM: m/e 281, 225, 197, 170, 145, 130, 119, 103, 91. RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 3H ($CH(CH_3)CN$) 1.62 (d, J 7.1 Hz); 3H (CH_3) 2.30 (s); 1H ($CH(CH_3)CN$); 4.24 (q, J 7.1 Hz); 4H (H-Ar) 5.65 (m). RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): 18.20; 21.68 (CH_3 , $CH(CH_3)CN$); 29.33 ($CH(CH_3)CN$); 92.16; 93.60; 95.06; 95.52 (C6,3,4,5); 107.58; 109.13 (C1,2); 120.56 (CN); 233.60 (CO).

Action du lithio-2 dithiane-1,3 sur le para-chlorotoluènetricarbonylchrome (1) suivie d'un traitement acide

A une solution de dithiane-1,3 (286 mg, 2.38 mmol) dans le THF (5 ml) à $-78^\circ C$, sous azote, on rajoute le *n*-butyllithium (1.6 ml d'une solution 1.75 M dans l'hexane, 2.38 mmol). On laisse ce mélange 3 h à $-30^\circ C$, puis 16 h à $-18^\circ C$ avant de le refroidir à nouveau à $-78^\circ C$. On y ajoute alors, à l'aide d'une canule, sous azote, une solution du complexe **1** (620 mg, 2.36 mmol) dans le THF (15 ml). Après 2 h d'agitation à $-78^\circ C$, la solution résultante est portée à $0^\circ C$ pendant 30 min, avant d'être transférée dans une solution de CF_3CO_2H (1.2 ml, 16 mmol) dans le THF (2 ml) à $-78^\circ C$. Le mélange réactionnel résultant est alors porté progressivement à température ambiante, puis il est extrait (éther, KOH/H_2O , H_2O), la phase étherée est séchée sur $MgSO_4$, évaporée puis chromatographiée sur colonne de silice.

Par élution à l'éther/éther de pétrole (2%), on recueille 116 mg de cyclohexadiène **4d**, et l'éther/éther de pétrole (20%) élue successivement les complexes **5d** (103 mg) et **6d** (241 mg) recristallisés dans l'acétone.

Cyclohexadiène **4d** [9*]: Rdt. 20%; huile jaune pâle, $C_{11}H_{14}ClS_2$, $M = 243.5$. SM: m/e 243. IR ($CHCl_3$): 1940 cm^{-1} ; RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 3H (CH_3), 1.75 (s large); 2H (SCH_2CH_2) 1.90–2.42 (m); 7H (SCH_2 , H2, H3) 2.62–3.06 (m); 1H ($SCHS$) 4.55 (m); 1H (H6) 5.60 (m); 1H (H5) 6.06 (d, J 6.4 Hz).

Complexe **5d**: Rdt. 13%, huile orange; $C_{14}H_{14}CrO_3S_2$; $M = 346$; IR ($CHCl_3$): 1975, 1900 cm^{-1} ; SM/ NH_3 : 364 ($M + 18$), 347 ($M + 1$), 279, 263, 243, 211; RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 2H (SCH_2CH_2) 2.09 (m); 3H (CH_3) 2.20 (s); 4H (SCH_2) 2.97 (m); 1H ($SCHS$) 5.01 (s); 4H (H–Ar) 5.60 (m). RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): 20.6 (CH_3); 25.9; 32.4; 35.2 ($S(CH_2)_3S$); 49.2 (Ar–CH); 92.9; 93.7; 95.4; 95.8 (C2,4,5,6); 109.0; 112.4 (C1,3); 234.1 (CO).

Complexe **6d**: Rdt. 30%; cristaux jaunes; $C_{14}H_{14}CrO_3S_2$; SM: m/e 346; F(déc.) $178^\circ C$; IR ($CHCl_3$): 1975, 1900 cm^{-1} . SM/ NH_3 : m/e 364 ($M + 18$), 347 ($M + 1$), 279, 263, 243, 211. Analyse Calc.: Trouvé: C, 48.46; H, 4.06; S, 17.99. C, 48.54; H, 4.07; S, 18.51%. RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 2H (SCH_2CH_2) 2.07 (m); 3H (CH_3) 2.35 (s); 4H (SCH_2) 2.99 (m); 1H ($SCHS$) 5.25 (s); 1H (H3) 5.34 (d, J 6.4 Hz); 1H (H5) 5.38 (t, J 6.4); 1H (H4) 5.76 (t, J 6.4); 1H (H6) 5.95 (d, J 6.4 Hz). RMN ^{13}C 200 MHz (Me_2CO-d_6): 18.65 (CH_3); 25.83; 32.53; 32.63 ($S(CH_2)_3$); 46.65 (SCS); 89.90; 93.08; 96.34; 96.76 (C3,4,5,6); 109.54; 113.37 (C1,2); 234.06 (CO).

Deutériation du para-chlorotoluènetricarbonylchrome

A une solution du complexe **1** (263 mg, 1 mmol) dans le THF (20 ml) à $-78^\circ C$ sous azote, on rajoute le n-butyllithium (0.63 ml d'une solution 1.6 M dans l'hexane, 1 mmol). Après 15 min d'agitation à $-78^\circ C$, on ajoute CF_3CO_2D (0.10 ml, 1.34 mmol). On recueille après extraction, filtration sur silice, évaporation sous pression réduite et recristallisation dans l'acétone 238 mg de chloro-4 deutero-3 toluènetricarbonylchrome sous forme de cristaux jaunes, Rdt. 90%. $M = 263.5$; $C_{10}H_6DClCrO_3$; RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 3H (CH_3) 2.14 (s); 2H (H2, H6) 5.67 (m); 1H (H3) 5.90 (d, J 6.8 Hz). RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): spectre identique à celui du complexe **1**, mais avec une diminution importante de l'amplitude du pic à 94.96 correspondant aux carbones C3–C5.

Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur le complexe 1 suivie d'un réchauffement du milieu réactionnel à température ambiante

A une solution de phényl-2 dithiane-1,3 (117 mg, 0.6 mmol) dans le THF (5 ml), on rajoute, à $-78^\circ C$ sous azote, le n-butyllithium (0.35 ml d'une solution 1.75 M dans l'hexane). La solution résultante est maintenue à $-78^\circ C$ pendant 1 h. Une solution du complexe **1** (153 mg, 0.58 mmol) dans le THF (10 ml) est alors rajoutée à la solution précédente. Au bout d'une heure d'agitation à $-78^\circ C$, on réchauffe progressivement le mélange réactionnel à température ambiante. On laisse agiter 20 h à $25^\circ C$, puis on procède à l'extraction (éther/ H_2O). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, évaporée puis purifiée par chromatographie éclair. L'éluant éther de pétrole/éther (2%) livre successivement le complexe **1** [3e] (46 mg, 30%) et le complexe **8** (98 mg) (Rdt. 40%) recristallisé dans l'acétone (cristaux jaunes). **8e**: $M = 422$; $C_{20}H_{18}CrO_3S_2$; F $143^\circ C$; SM: m/e 422, 394, 366, 338, 286. RMN 1H 90

MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2H (SCH_2CH_2) 2.00 (m); 3H (CH_3) 2.20 (s); 4H (SCH_2) 2.76 (m); 2H (H2, H6) 5.20 (d, J 7.0); 2H (H3, H5) 5.62 (d, J 7.0 Hz); 3H (H-Ar, *mé*ta + *para*) 7.51 (m); 2H (H-Ar, *ortho*) 8.15 (m). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.39 (CH_3); 24.81 (SCH_2CH_2); 30.64 (SCH_2CH_2); 61.47 (SCS); 90.72–98.23 (C2,3,5,6); 113.74–113.06 (C1, C4); 138.85 (C1'); 233.89 (CO).

Préparation de l'ortho-chlorotoluénetricarbonylchrome (II)

L'*ortho*-chlorotoluène (50 ml, 0.43 mmol) et le chrome hexacarbonyle (10 g, 45.45 mmol) sont placés dans un ballon, en présence de di-*n*-butyléther (150 ml) et de THF (15 ml). Ce mélange réactionnel est porté à reflux pendant 48 h. Il est ensuite filtré sur célite et évaporé sous pression réduite. Par recristallisation dans un mélange éther/hexane, on recueille 5 g de complexe **II** (cristaux jaunes). Rdt. 42%; F 98°C; IR (CHCl_3): 1980, 1910 cm^{-1} ; SM: m/e 263, 229, 138; $M = 262.5$; RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 3H (CH_3) 2.34 (s); 1H (H4) 5.55 t, J 6.1 Hz; 1H (H6) 5.59 d, J 6.1 Hz; 1H (H5) 5.74 t, J 6.1 Hz; 1H (H3) 5.94 d, J 6.1 Hz; RMN ^{13}C 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 19.4 (CH_3); 93.1; 93.2; 95.2; 95.9 (C3,4,5,6); 108.3; 112.8 (C1,2); 233.5 (CO).

Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur l'ortho-chlorotoluénetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide

On ajoute à -78°C , sous azote, à une solution de phényl-2 dithiane-1,3 (300 mg, 1.53 mmol) dans le THF (8 ml), 0.9 ml d'une solution 1.75 *M* de *n*-BuLi, dans l'hexane (1.57 mmol). Au bout d'une heure, on rajoute, à l'aide d'une canule, sous azote, une solution de complexe **II** (400 mg, 1.52 mmol) dans le THF (10 ml). Le mélange obtenu est maintenu pendant 1 h à -78°C . Il est ensuite transféré à la même température dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.56 ml, 7.54 mmol) dans le THF (2 ml). La solution résultante de couleur rouge est réchauffée jusqu'à température ambiante. Au bout d'une heure la coloration devient jaune-verte. Après une extraction habituelle on purifie le brut réactionnel par chromatographie éclair. On recueille par élution à l'éther/éther de pétrole (2%), successivement 245 mg de cyclohexadiène **13**, 64 mg de complexe **12** (10%) et 77 mg de complexe **5e** (12%).

Cyclohexadiène **13**: Rdt. 50%; poudre blanchâtre; $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClS}_2$; $M = 322.5$; F 76°C; SM: m/e 323, 287, 215, 195. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 3H (CH_3) 1.73 (s); 2H (SCH_2CH_2) 1.84 (m); 7H (SCH_2 , H5, H4) 2.63 (m); 2H (H3, H6) 5.27 (sm) et 5.83 (sm); 3H (Ar-H *mé*ta + *para*) 7.33 (m); 2H (Ar-H, *ortho*) 7.90 (m). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 19.0 (CH_3); 25.8; 28.2; 28.5 (SCH_2); 65.6 (SCS); 124.3; 126.1; 127.3; 128.7; 131.1; 132.7 (C2,4,5,2',3',4',5',6').

*Préparation du mé*ta-chlorotoluénetricarbonylchrome (**9**)

Le *mé*ta-chlorotoluène (40 ml, 338.7 mmol) et le $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (8 g, 36.36 mmol) sont mis en présence de di-*n*-butyléther (100 ml) et de THF (10 ml). Le mélange résultant est porté à reflux pendant 30 h, il est ensuite filtré sur célite et évaporé sous pression réduite. On recueille, après recristallisation dans le mélange éther/hexane 3.64 g de complexe **9**. Rdt. 38%; F 94°C; cristaux jaunes; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClCrO}_3$; $M = 262.5$; SM: m/e 263, 227, 138, 108, 102. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 3H (CH_3) 2.29 (s); 1H (H4, H6) 5.26 (d, J 6.3 Hz); 1H 5.64 (d, J 6.3 Hz); 1H (H2) 5.68 (s); 1H (H5) 5.86 (t, J 6.3 Hz). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.4 (CH_3); 90.7; 91.1; 93.8; 96.1 (C2,4,5,6); 111.8; 115.3 (C1,3); 233.5 (CO).

Action du lithio-2 propionitrile sur le méta-chlorotoluénetricarbonylchrome suivie d'un réchauffement à température ambiante: S_NAr ipso

A du lithio-2 propionitrile préparé comme précédemment (1.52 mmol) à -78°C en solution dans le THF, on ajoute à l'aide d'une aiguille souple, une solution du complexe **9** (400 mg, 1.52 mmol) dans le THF (10 ml). Le mélange réactionnel est maintenu 15 min à -78°C , puis il est porté à température ambiante pendant 16 h. Après extraction (éther/ H_2O / $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$), la phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous pression réduite. L'huile jaune-orange obtenue est ensuite purifiée par chromatographie éclair. On recueille successivement, par élution au mélange éther/éther de pétrole (10%) 170 mg de produit de départ **9** (42.5%), 40 mg de complexe **5c** (9.3%) et 90 mg de complexe **10** (23.3%). Complexe **10**: Cristaux jaunes, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cr}_2\text{NO}_6$; $M = 507$; F 110°C ; SM/ NH_3 : m/e 525 ($M + 18$); 389 ($M + 18 - \text{Cr}(\text{CO})_3$); 347; 248. Analyse. Trouvé: C, 54.47; H, 3.75; N, 2.68. Calc.: C, 54.44; H, 3.38; N, 2.76%. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 9H (CH_3) 2.19 (s); 2.23 (s); 2.25 (s); 8H (Ar-H) 5.84 (m). RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.64 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$); 26.96 ($\text{C}(\text{CN})\text{CH}_3$); 46.12 (Ar- $\text{C}(\text{CN})\text{CH}_3$); 90.60; 91.04; 91.72; 91.91; 93.16; 93.40; 93.68; 93.78; 94.43; 94.68; 95.96; 96.30 ($\text{C}_{2,2'},4,4',5,5',6,6'$); 108.85; 109.04; 109.13; 109.41; 112.97; 113.06; 113.18; 113.34 ($\text{C}_{1,1'},3,3'$); 120.16 (CN); 233.39 (CO).

Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur le méta-chloro-toluénetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide: S_NAr méta-télé

On place dans un ballon le phényl-2 dithiane-1,3 (300 mg, 1.53 mmol) et le THF (10 ml) à -78°C sous azote. On rajoute le n-butyllithium (1.57 mmol). Au bout de 30 min d'agitation à -78°C , une solution du complexe **9** (400 mg, 1.52 mmol) dans le THF (12 ml) est rajoutée. On laisse agir 30 min à -78°C , puis on transvase cette solution, à l'aide d'une aiguille souple, dans un autre bicol contenant une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.6 ml, 8 mmol) dans le THF (2 ml) à -78°C . Le mélange réactionnel résultant, de couleur rouge foncé, vire progressivement au jaune lorsqu'il est porté à température ambiante. Après extraction (éther/ $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$), la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur MgSO_4 et évaporée sous pression réduite. L'huile ocre obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice et l'éluant éther/éther de pétrole (2%) fournit successivement 62 mg de complexe de départ **9** (16%) et 372 mg de benchrotrène **5e** (58%) après recristallisation dans l'acétone/pentane.

Action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le méta-chloro-toluénetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide

A une solution de diisopropylamine (0.22 ml, 1.53 mmol) dans le THF (5 ml) on additionne, à -78°C sous azote, le n-butyllithium (1.53 mmol). Après 10 min, l'isobutyronitrile (0.14 ml, 1.52 mmol) est rajouté. On laisse agiter 15 min, puis on rajoute à l'aide d'une aiguille souple, sous azote, un solution du complexe **9** (400 mg, 1.52 mmol) dans le THF (10 ml). Au bout de 40 min, cette solution est transférée dans une solution $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.6 ml, 8 mmol) dans le THF (2 ml), préalablement refroidie à -78°C . Le mélange réactionnel résultant de couleur rouge-orange, vire très rapidement au jaune, lorsqu'il est réchauffé à température ambiante. Après traitement habituel, une chromatographie éclair livre par élution à l'éther/éther de pétrole (2%) 61 mg de produit de départ **9** (15%) et par élution à l'acétone, 278 mg de complexe **5a** (62%) après recristallisation dans l'acétone/pentane.

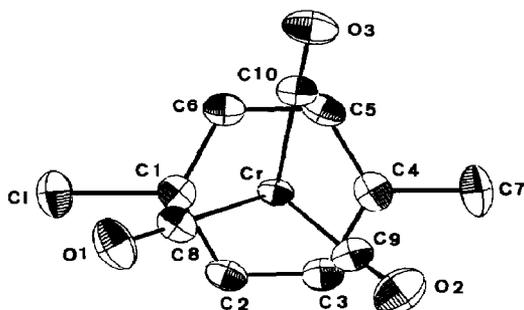


Fig. 1. Structure du *para*-chloro-toluénetricarbonylchrome: projection de l'entité tricarbonylchrome sur le plan de l'arène, taux d'occupation du Cl et du méthyle en cette position est 28%.

Structure du para-chlorotoluénetricarbonylchrome:

$C_7H_7ClCr(CO)_3$; $M = 262.6$, triclinique, $P\bar{1}$, a 6.198(1), b 6.682(2), c 13.252(4) Å, α 81.09(2), β 82.24(2), γ 79.38(2)°, V 524(1) Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.66$ g cm⁻³ $\mu(Mo-K_\alpha)$ 13.2 cm⁻¹, cristal jaune pâle, monté sur capillaire en verre de Lindermann, de dimensions 0.5 × 0.4 × 0.3 mm. Enregistrements effectués à température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius $\lambda(Mo-K_\alpha)$. Paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions ($14 < \theta < 16^\circ$). 1992 réflexions mesurées dans un intervalle $1^\circ < \theta < 25^\circ$ en $\omega-2\theta$ avec une amplitude de balayage $1.0 + 0.34 \tan \theta$. Seules 1565 réflexions telles que $F > 3\sigma(F)$ ont été conservées pour les calculs ultérieurs. L'enregistrement de 2 taches de références, toutes les 2 h a permis de vérifier que le cristal ne s'altérait pas. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption, en utilisant le ψ -scan de 2 réflexions (max-min du facteur de transmission: 1.09–1.00).

La résolution de la structure, effectuée par interprétation de la fonction de Patterson et séries de Fourier successives, a présenté quelques difficultés. Les premiers affinements isotropes, en $P\bar{1}$, ont conduit à R 11.5% avec une distance C–CH₃ trop grande, un important pic résiduel proche de CH₃ et des facteurs d'agitation thermique aberrants pour cet atome et pour le chlore. Des affinements dans le groupe $P1$ en échangeant les positions du chrome et du méthyle dans les deux molécules, maintenant indépendantes, ont conduit à R 12% avec des longueurs de liaisons C–Cl et C–CH₃ inacceptables. Nous avons donc supposé une occupa-

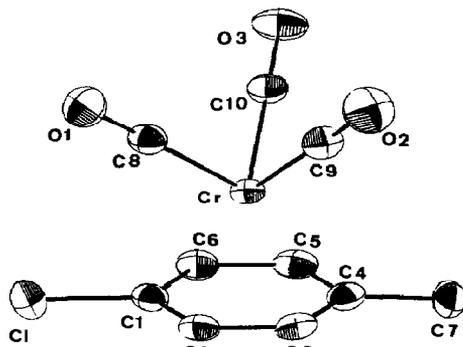


Fig. 2. Structure du *para*-chloro-toluénetricarbonylchrome.

tion désordonnée des mêmes sites par le chlore et le méthyle dans le groupe $P\bar{1}$. Les taux d'occupation affinés se sont fixés aux valeurs 72 et 28%. Ces taux, maintenus constants, les affinements anisotropes sur tous les atomes (sauf le méthyle à 28% de probabilité) en imposant certaines contraintes sur les longueurs des liaisons C-Cl et C-CH₃ ont conduit à R 2.47% R_w 2.74% avec une pondération unité. Les affinements ont été effectués par la méthode des moindres carrés en matrice complète. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une série de Fourier différente, sauf ceux du groupe méthyle désordonné; seul leur facteur d'agitation thermique global a été affiné. Valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle -0.15 et $0.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Les facteurs de diffusion (corrigés de la diffusion anormale) sont ceux de la chaîne de programmes CRYSTALS, qui a été utilisée pour tous les calculs. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés au Tableau 6.

La structure de la conformation minoritaire du para-chlorotoluènetricarbonylchrome est montrée dans les Fig. 1 et 2.

References

- 1 Benchrotrène: terme utilisé pour désigner les complexes arènetricarbonylchrome: (a) K. Schlögl, *Topics Stereochem.*, 1 (1967) 41; (b) J. Besançon et J. Tirouflet, *Revue de Chimie Minérale*, 5 (1968) 363; (c) M.F. Semmelhack, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 36-51.
- 2 (a) B. Nicholls et M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152; (b) *J. Chem. Soc.*, (1959) 551; (c) D.A. Brown et J.R. Raju, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 40.
- 3 (a) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1551; (b) (1986) 1108; (c) (1987) 942; (d) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 640; (e) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 53.
- 4 (a) M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bagar, K. Hirotsu et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535; (b) E.P. Kündig, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 1855; (c) S.B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) C34.
- 5 (a) A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426; (b) R.W. Jackson, W.B. Jennines, S.C. Rento et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1214; (c) C. Segard, B. Roques, C. Pommier et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1146; (d) R. van Meurs, J.M. van der Toorn et H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 341; (e) J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, *ibid.*, 221 (1981) 147; (f) J. Brocard, A. Laconi et D. Couturier, *Org. Magn. Res.*, 22 (1984) 369; (g) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Precigoux et F. Leroy, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 153.
- 6 R.D.G. Jones et T.R. Welberry, *Acta Cryst.*, B, 37 (1981) 1125.
- 7 M.F. Semmelhack et H.T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7091 et 7092.
- 8 M. Kotzian, C.G. Kreiter et S. Ozkar, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 9 L'instabilité de ces cyclohexadiènes ne nous a pas permis d'obtenir des analyses élémentaires satisfaisantes.
- 10 H.P. Fritz et C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 427.