

## Substitution nucléophile aromatique d'aryllithiumtricarboxylchrome sur des méthoxy- et chloro-arenetricarboxylchrome

Françoise Rose-Munch\*, Olivier Bellot, Laurent Mignon, Assia Semra

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

Francis Robert et Yves Jeannin

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

(Reçu le 6 juillet 1990)

### Abstract

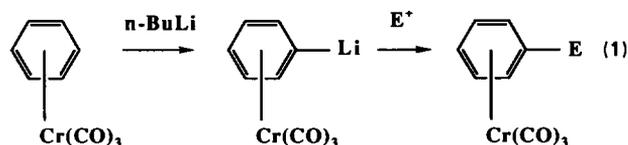
Treatment of veratroletricarboxylchromium with *n*-BuLi and ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> or *para*-chlorotoluene tricarboxylchromium complexes with *n*-BuLi yields unexpected dinuclear complexes **4** and **6** via a cine nucleophilic aromatic substitution of a methoxy or a chloro group by an aryllithiumtricarboxylchromium complex. The structure of one of these complexes **4** is reported which shows the loss of a methoxy group and a 34° torsional angle between the aromatic rings.

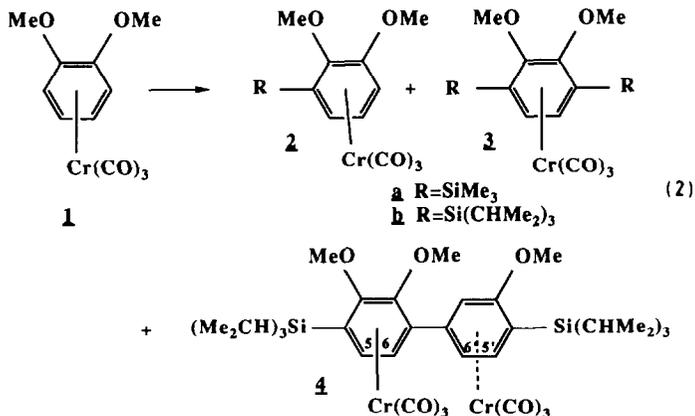
### Résumé

Le traitement du vératrotricarboxylchrome et du *para*-chlorotoluénetricarboxylchrome par *n*-BuLi et par ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> donne les complexes dinucléaires inattendus **4** et **6** via une substitution nucléophile aromatique ciné d'un groupe méthoxy ou chloré par un aryllithiumtricarboxylchrome. La structure de l'un de ces complexes **4** est rapportée: elle met en évidence la perte d'un groupe méthoxy et montre que l'angle de torsion entre les deux noyaux aromatiques est de 34°.

### Introduction

La lithiation des complexes arénetricarboxylchrome s'effectue facilement pour donner des aryllithiumtricarboxylchrome qui réagissent facilement avec des électrophiles E<sup>+</sup> (E = CH<sub>3</sub>, SiR<sub>3</sub>, ...) pour livrer les complexes substitués par le groupe E selon l'équation 1 [1].





Nous avons décrit récemment que le vératroletétricarboxylchrome **1** traité successivement par du *n*-BuLi (1 éq.) et ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1 éq.) donne non seulement le triisopropylsilyl-3 **2** et le bis-triisopropylsilyl-3,6 vératroletétricarboxylchrome **3** attendus mais aussi un complexe dinucléaire **4** (Rdt = 16%) (éq. 2) [2]. Nous décrivons maintenant l'étude des complexes **2**, **3** et **4** en solution et celle de **4** à l'état solide et l'étude de la lithiation de fluoro et de chlorobenzène-tétricarboxylchrome entreprise en vue de savoir si des complexes dinucléaires peuvent se former aussi avec ces complexes.

## Résultats et discussion

### Préparation

Le vératroletétricarboxylchrome **1**, traité successivement par du *n*-BuLi (1 éq.) et ClSi(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1 éq.) en solution dans le THF à -78° C donne après traitement à l'eau, les dérivés monosilylé **2b** (17%) et disilylé **3b** (14%) et le complexe dinucléaire **4** inattendu (16%). De manière à savoir si un complexe dinucléaire analogue à **4** pouvait être obtenu avec de meilleurs rendements dans d'autres cas, nous avons entrepris la même étude avec le *para*-chloro-toluène-tétricarboxylchrome.

L'action de *n*-BuLi (0.5 éq.) sur le *para*-chlorotoluène-tétricarboxylchrome en solution dans le THF à -78° C fournit effectivement un complexe dinucléaire jaune orange du Cr mais les rendements obtenus n'ont jamais dépassé 11%. L'adjonction de TMEDA ou d'HMPT au milieu comme cosolvant (Tableau 1, entrées 2, 3) et le traitement du mélange réactionnel avec CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (Tableau 1, entrée 1) ne changent pas le rendement de la réaction.

L'utilisation de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D a permis de mettre en évidence la formation du complexe dinucléaire deutérié **6b** (Tableau 1, entrée 3) qui confirme le mécanisme de cette réaction que nous décrirons (*vide infra*).

La même étude avec le *para*-fluoro-toluène-tétricarboxylchrome s'est avérée encore plus difficile. En effet, une chromatographie sur couche mince de silice révèle la formation de nombreux produits. Après des chromatographies successives sur colonne de silice 15μ, le complexe dinucléaire fluoré analogue à **6** a été isolé en très faible quantité, ainsi que des complexes à plus haut poids moléculaire, mais ces

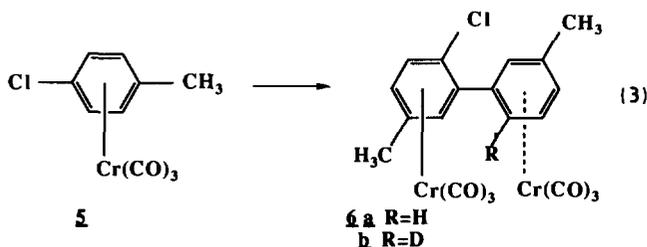
Tableau 1

Action du n-BuLi sur le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome

Entrée	Conditions expérimentales	Milieu réactionnel traité par	Composé obtenu (Rdt)
1	n-BuLi (0,5 éq.) THF, -78 °C (0,5 h) -30 °C (0,5 h)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (5 éq.)	<b>6a</b> (10%)
2	n-BuLi (0,5 éq.) THF/HMPT <sup>a</sup> (5 éq.) -78 °C (1 h) -25 °C (0,75 h)	H <sub>2</sub> O	<b>6a</b> (11%)
3	n-BuLi (0,5 éq.) THF/HMPT <sup>a</sup> (5 éq.) -78 °C (0,5 h) -25 °C (0,5 h)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D (5 éq.)	<b>6b</b> (10%)

<sup>a</sup> Ou TMEDA.

complexes n'ont pas été caractérisés. En effet, leur instabilité est telle que seuls des spectres de masse ont pu être obtenus et leur séparation des trimères et des polymères qui se forment est difficile, c'est pourquoi l'étude des dérivés fluorés a été abandonnée.



### Etude RMN <sup>1</sup>H des complexes arènetricarbonylchrome

**Complexe monosilylé 2b.** Les protons aromatiques du complexe trisubstitué **2b** résonnent sous forme de deux multiplets à 5.33 et 5.96 ppm. Afin d'identifier le déplacement chimique du proton en *ortho* du groupe méthoxy, le complexe **2b** a été successivement traité par n-BuLi et CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D. En effet, il est décrit dans la littérature que la deutériation d'un dérivé de l'anisoletricarbonylchrome s'effectue en *ortho* du groupe méthoxy [1a,b]. Le spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu indique que le signal du proton aromatique qui résonne au champ le plus faible a disparu, résultat tout à fait compatible avec une éclipse de ce proton par un vecteur Cr-CO [3a] et que le seul signal de la région aromatique intègre pour deux protons et se présente sous forme d'un singulet large (protons *ortho* et *méta* par rapport au groupe silyle) (Tableau 2). Comme dans le cas du triméthylsilyl-3 vétratoletricarbonylchrome **2a** [1d] (Tableau 2, entrée 4) le proton H-4 du complexe **2b** résonne au champ le plus faible.

**Complexe disilylé 3b.** Les deux protons aromatiques du complexe **3b** résonnent sous forme d'un singulet à 5.37 ppm (Tableau 2, entrée 3). Le déplacement chimique

Tableau 2

RMN <sup>1</sup>H des complexes arènetricarbonylchrome

Entrée	Complexe	H-4	H-5	H-6	Réf.
1	 (2b)	5,96	5,33	5,33	ce travail
2	 (2bD)	–	5,33	5,33	ce travail
3	 (3b)	–	5,37	5,37	ce travail
4	 (2a)	5,73	5,37	5,08	[1d]
5	 (3a)	–	5,23	5,23	[1d]

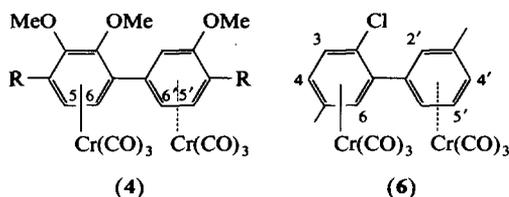
de ces protons est peu affecté par la nature des groupes alkyles sur le silicium. En effet, dans le cas du complexe triméthylsilylé **3a**, les protons aromatiques présentent une résonance à 5.23 ppm (Tableau 1, entrée 5).

**Complexes dinucléaires.** Les déplacements chimiques des complexes dinucléaires **4** et **6** sont rapportés au Tableau 3. Dans le cas du complexe **4**, les cinq protons aromatiques résonnent respectivement à 6.06–6.09 (2H), 5.85 (1H) et 5.53 (2H). Par découplage sélectif de chaque massif, il est possible d'affecter à chaque proton son déplacement chimique. En effet, par irradiation du signal le plus déblindé (H-2' et H-5'), le signal à 5.85 (H-5) reste un doublet et le multiplet à 5.53 devient un doublet à 5.53 (H-6) et un singulet à 5.50 (H-6'). Par irradiation du multiplet à 5.53 (H-6, H-6'), le doublet à 5.85 devient singulet (H-5) et le multiplet à 6.07 est transformé en deux singulets H-2' à 6.06 et H-5' à 6.09. Enfin par irradiation du signal à 5.85 (H-5) le massif à 5.50 devient un doublet (H-6') et un singulet (H-6) et le signal à 6.07 n'est pas changé.

Dans le cas du complexe **4**, les conformations respectives des entités tricarbonylchrome vis-à-vis de l'arène en solution, sont identiques à celles trouvées à l'état solide: les hydrogènes H-5 et H-5' résonnent aux champs les plus bas [2]. Ce résultat est en accord avec une conformation *anti*-éclipsée de Cr(CO)<sub>3</sub> vis-à-vis des

Tableau 3

Déplacements chimiques des protons des complexes dinucléaires

(R = Si(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)

Complexe	H-3	H-4	H-5	H-6	H-2'	H-4'	H-5'	H-6'
<b>4</b> <sup>a</sup>	–	–	5,85	5,50	6,06	–	6,09	5,53
<b>6</b> <sup>b</sup>	–	5,32	–	–	5,70	5,36	5,45	5,67

<sup>a</sup> Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>. <sup>b</sup> CDCl<sub>3</sub>.

groupes volumineux [3a]. Par contre, il est difficile d'interpréter la résonance à 6.06 du proton H-2' à champ faible. Dans le cas du complexe **6**, les hydrogènes H-3 et H-6 du cycle substitué par un chlore résonnent aux champs les plus faibles: il est donc difficile de prévoir la conformation du trépied Cr(CO)<sub>3</sub> en solution contrairement au cas du complexe **4** où les conformations des entités tricarbonylchrome sont imposées par les groupes Si(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> volumineux. La même constatation peut être faite pour les protons H-2', H-6' et H-4' de l'autre cycle qui résonnent respectivement aux champs les plus faibles et le plus fort.

#### Mécanisme de formation des complexes dinucléaires

Ces complexes résultent d'une substitution nucléophile aromatique S<sub>N</sub>Ar ciné [3c]. L'aryllithiumtricarbonylchrome s'additionne sur l'arènetricarbonylchrome en *ortho* du chlore selon le Schéma 1. Le complexe anionique obtenu donne un hydrure de chrome, hydrure qui migre sur le cycle pour conduire à un η<sup>4</sup>-cyclohexadiénylchrome. L'élimination de HCl, force motrice de la réaction, réaromatise le cycle. Contrairement aux substitutions S<sub>N</sub>Ar ciné que nous avons mises en évidence et qui s'effectuent en présence d'un excès d'acide [3c–g], ces réactions peuvent s'effectuer en l'absence d'acide, ce qui est en faveur d'une addition irréversible du nucléophile sur l'arènetricarbonylchrome [4].

En effet, Semmelhack et al. ont montré que le complexe anionique résultant de l'addition réversible d'un nucléophile sur un arènetricarbonylchrome redonne le complexe de départ après traitement à l'eau [5]. Dans notre cas, après addition du nucléophile, une trace d'eau ou d'acide est suffisante pour former un hydrure de chrome précurseur du nouvel arènetricarbonylchrome qui se formera en même temps qu'une molécule d'HCl. La molécule d'HCl libérée pourra de nouveau réagir sur le complexe anionique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de complexe anionique. Dans le cas des dérivés méthoxylés, la réaction est sans doute catalysée par la molécule de MeOH libérée lors de la réaromatisation du complexe cyclohexadiénique méthoxylé.

En conclusion, nous avons montré qu'un aryllithiumtricarbonylchrome peut s'additionner sur un arènetricarbonylchrome méthoxylé ou chloré selon une substitution nucléophile aromatique ciné d'un groupe méthoxy ou chloré, qui peut être réalisée sans adjonction d'acide. Bien que ce type de réaction s'effectue avec des

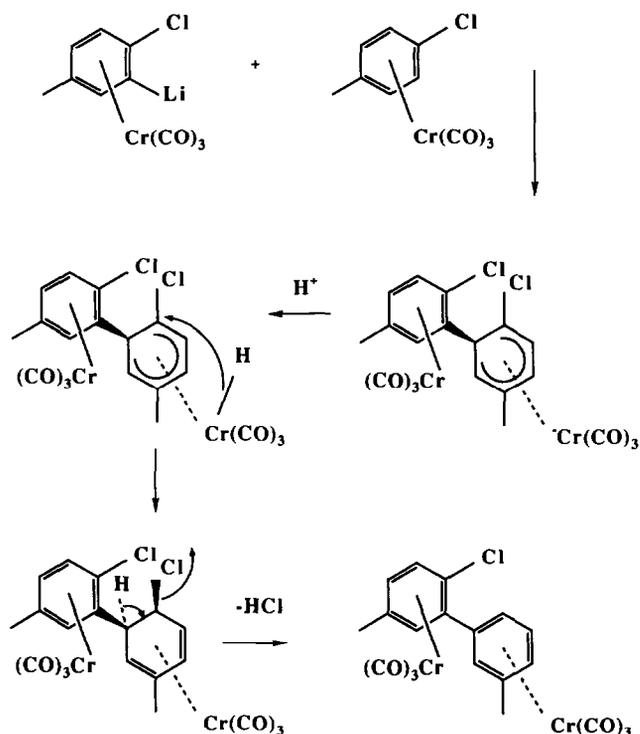


Schéma 1.

rendements médiocres, de l'ordre de 10 à 12%, il s'agit de la première réaction de  $S_NAr$  ciné d'un groupe méthoxy décrite à notre connaissance qui conduit à des complexes dinucléaires du Cr originaux.

### Partie expérimentale

Du *n*-BuLi (6.7 ml d'une solution 1.5 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de vétratrolétricarbonylchrome **1** (2.74 g, 10 mmol) dans le THF (30 ml) à  $-78^\circ\text{C}$ . Après 1 h d'agitation, du  $\text{ClSi}(\text{CHMe}_2)_3$  (2.14 ml, 10 mmol) est ajouté et le mélange réactionnel est agité à cette température pendant 1.5 h puis est laissé revenir à température ambiante pendant 2 h. Après extraction (éther, eau), la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée sous pression réduite. L'huile orange obtenue est purifiée par chromatographie éclair sur silice. Le complexe disilylé **3b** (Rdt = 14%) puis le complexe **2b** (Rdt = 17%) sont recueillis avec l'éluant 2% éther-éther de pétrole et enfin le complexe dinucléaire **4** (Rdt = 16%) avec l'éluant 10% éther-éther de pétrole.

**Complexe 2b.** Cristaux jaunes,  $F = 98^\circ\text{C}$ ; Analyses Elem.: Tr.: C: 55.68; H: 6.97; Cr: 11.97.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiCrO}_5$  ( $M = 430.5$ ) calc.: C: 55.79; H: 7.02; Cr: 12.08%. RMN  $^1\text{H}$  90MHz ( $\text{Me}_2\text{CO} \cdot d_6$ ): 1.21 (18H, m,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.46 (3H, m,  $\text{CHMe}_2$ ); 3.85 (3H, s, OMe); 3.96 (3H, s, OMe); 5.33 (2H, m, H-5, H-6) *ortho* et *méta* par rapport au groupe  $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$ ; 5.96 (1H, m, H-4) *para* par rapport au groupe

Si(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. RMN <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): 12.9 (CHMe<sub>2</sub>); 19.4 (CHMe<sub>2</sub>); 57.5; 63.0 (OMe); 83.4; 88.9; 96.9 (C-4,5,6); 95.5 (C-1); 133.3; 138.2 (C-2,3).

**Complexe 3b.** Cristaux jaunes, F = 130–131 °C; Analyses Elem.: Tr.: C: 59.31; H: 8.52; Cr: 8.93. C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub> (M = 586.9) calc.: C: 59.35; H: 8.59; Cr: 8.86%. RMN <sup>1</sup>H 90MHz (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): 1.20 (36H, m, CHMe<sub>2</sub>); 1.45 (6H, m, CHMe<sub>2</sub>); 3.82 (6H, s, OMe); 5.37 (2H, s, ArH).

**Complexe 4.** Cristaux jaune orange, F = 220 °C (déc.); Analyses Elem.: Tr.: C: 56.39; H: 6.73; Cr: 12.48. C<sub>39</sub>H<sub>56</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> (M = 829) calc.: C: 56.50; H: 6.81; Cr: 12.55%. Spectres de masse: 828, 813, 800, 707. RMN <sup>1</sup>H 250MHz (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): 1.23 (36H, m, CHMe<sub>2</sub>); 1.43 (6H, m, CHMe<sub>2</sub>); 3.82 (3H, s, OMe); 3.88 (3H, s, OMe); 4.04 (3H, s, OMe); 5.50 (1H, d, H-6); 5.53 (1H, d, H-6); 5.85 (1H, d, J = 7, H-5); 6.06 (1H, s, H-2'); 6.09 (1H, d, J = 7, H-5'). RMN <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): 12.7; 13.0 (CHMe<sub>2</sub>); 19.3; 19.5 (CHMe<sub>2</sub>); 55.9; 62.2; 65.3 (OMe); 78.7; 89.0; 89.4; 99.6; 103.0 (C2', 5,5', 6,6'); 87.8; 92.4 (C-4,4'); 108.7 (C-1,1'); 131.3; 142.6; 147.1 (C2,3,3'); 234.6; 235.0 (CO).

#### Deutériation du complexe 2b

Le complexe **2b** (150 mg) en solution dans le THF (20 ml) à –78 °C est traité par du n-BuLi (0.3 ml d'une solution 1.45 M dans l'hexane) sous atmosphère d'azote. Après 10 min, on ajoute CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D (0.4 mmol). Le mélange obtenu est versé à température ambiante dans une solution aqueuse de potasse. Après extraction (Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O), la phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée sous pression réduite. La poudre jaune obtenue représente exclusivement le complexe **2b** dont la position *ortho* par rapport au méthoxy est deutériée, complexe appelé **2bD** (Rdt quantitatif).

**Complexe 2bD.** Cristaux jaunes; C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>DSiCrO<sub>5</sub> (M = 431); Spectre de masse: 432 (M + 1), 313, 296, 269, 252, 174. RMN <sup>1</sup>H 200MHz (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): disparition du signal à 5.96 du complexe **2b**. Le pic à 5.33 devient un singulet large. RMN <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): disparition presque totale du pic à 83.4.

**Complexe 6.** Dans un ballon de 100 ml, 810 mg de *para*-chlorotoluènetri-carbonylchrome (3.26 mmol) sont dissous sous atmosphère d'azote dans 40 ml de THF anhydre à –78 °C en présence de 5 équivalents d'HMPT. Après addition de n-BuLi (0.5 éq.) en solution dans l'hexane à –78 °C, et agitation 30 min à cette température, on remonte la température à –30 °C; la solution vire du jaune à l'orange. Après 30 min, cette solution est transférée à l'aide d'une canule dans un autre ballon contenant CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (0.5 éq.) et du THF (20 ml) à –30 °C. On laisse revenir la température du milieu réactionnel à température ambiante et la solution est extraite (Et<sub>2</sub>O/eau – KOH/eau-NaCl). Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, la phase organique est évaporée sous pression réduite. Par chromatographie éclair sur silice 60μ, on élue le complexe dinucléaire avec un mélange éther–éther de pétrole: 20/80 qui est recristallisé (éther–éther de pétrole) (Rdt = 11%).

Cristaux orange, F = 153–154 °C; Analyses Elem.: Tr.: C: 49.17; H: 2.61; Cr: 21.22. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ClCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = 488.8) calc.: C: 49.14; H: 2.68; Cr: 21.28%. Spectres de masse: 488, 320, 269, 181, 165, 52. RMN <sup>1</sup>H 200MHz (CDCl<sub>3</sub>): 2.19 (3H, s, Me); 2.24 (3H, s, Me); 5.32 (1H, d, J = 7, H-4); 5.36 (1H, dd, J = 6 et 1, H-4'); 5.45 (1H, t, J = 6, H-5'); 5.54 (1H, d, J = 7, H-3); 5.56 (1H, s, H-6); 5.67 (1H, d, J = 6, H-6'); 5.70 (1H, d, J = 1, H-2'). RMN <sup>13</sup>C (Me<sub>2</sub>CO · d<sub>6</sub>): 19.89 (Me); 20.60 (Me); 92.99; 93.39; 96.21; 96.34; 96.66; 99.17; 99.37; (C-3, C-4, C-6, C-2', C-4', C-5',

C-6'); 106.66; 107.35; 108.08 (C-1, C-5, C-1', C-3'); 111.59 (C-2); 232.77 et 233.82 (CO).

**Complexe 6b.** La même expérience effectuée avec  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  livre le complexe dinucléaire **6b** dont le spectre RMN  $^1\text{H}$  indique d'une part une diminution de l'intégration relative au signal à 5.67 ppm (H-6') et non sa disparition totale, et d'autre part le changement de multiplicité du proton H-5': le signal qui était un triplet se transforme en la superposition d'un triplet et d'un doublet. L'attribution des déplacements chimiques a été confirmée par double irradiation.

Spectres de masse: 489, 320, 269, 166, 52.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClDCr}_2\text{O}_6$  ( $M = 489.5$ ).

**Complexe dinucléaire 8.** Obtenu en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles décrites lors de l'obtention du complexe **6** (Rdt: 7%). Ce composé a été analysé par RMN  $^1\text{H}$  et par spectrométrie de masse.

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{FCr}_2\text{O}_6$  ( $M = 472.3$ ). RMN  $^1\text{H}$  200MHz ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.11 (3H, s, Me); 2.27 (3H, s, Me); 5.13 (2H, m, ArH); 5.47 (4H, m, ArH); 5.72 (1H, d,  $J = 7$ , ArH).  $m/e$  ( $\text{NH}_3$ ) = 490 ( $M + 18$ ), 473 ( $M + 1$ ), 354, 337, 218.

De même, il nous a été possible d'isoler en faible quantité un trimère dont la masse molaire est de 582 mais dont la structure est inconnue. Il correspondrait à un composé de formule brute  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{Cr}_2\text{CO}_6$  mais nous n'en avons pas les analyses élémentaires car ce produit n'est pas assez pur.

## Données cristallographiques

Les cristaux de  $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Si}_2$  sont monocliniques, groupe spatial  $P2_1/c$  avec  $a = 15.640(2)$ ,  $b = 8.168(3)$ ,  $c = 33.560(7)$  Å,  $\beta = 91.7(1)$ ,  $V = 4285$  Å<sup>3</sup>,  $M = 829.03$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.285$ ,  $Z = 4$ .

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur un diffractomètre automatique CAD4-Enraf-Nonius sur un cristal de  $0.3 \times 0.25 \times 0.18$  mm<sup>3</sup> en utilisant la radiation  $K_\alpha$  du molybdène (monochromateur de graphite,  $\lambda = 0.71069$ ) en faisant un balayage en  $\omega - 2\theta$  jusqu'à  $\theta$  max de 24. Sur 3970 réflexions indépendantes mesurées, 2303 avec  $I > 3\sigma(I)$  ont été considérées observées et utilisées dans les calculs ultérieurs. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais non de l'absorption ( $\mu = 5.96$  cm).

La structure a été déterminée à l'aide des méthodes directes (MULTAN84 [6]). Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries de Fourier différence et introduits dans les calculs sous forme de contributions fixes. Les affinements par moindres carrés ont été conduits en faisant l'approximation des larges blocs. La partie imaginaire de la diffusion anormale ainsi que l'extinction secondaire ont été introduits. Au dernier cycle les facteurs d'accord valaient respectivement  $R = 0.037$  et  $R_w = 0.045$ .

Tous les calculs ont été effectués sur le Vax-725 du laboratoire à l'aide de la chaîne de calculs CRYSTALS [7].

## Structure radiocristallographique

Les coordonnées atomiques des atomes sont données au Tableau 4, les paramètres d'anisotropie thermiques au Tableau 5, les facteurs d'agitation thermique anisotrope au Tableau 6, les distances interatomiques aux Tableaux 7 et 8, les angles au Tableau 9 et les projections des entités  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur les deux cycles aux Figures 1 et

Tableau 4

## Coordonnées atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{eqv}}$
Cr(30)	0,87680(6)	0,087(1)	0,21638(3)	0,0390
C(31)	0,8816(5)	0,307(1)	0,2042(2)	0,0626
O(31)	0,8828(5)	0,4430(8)	0,1969(2)	0,0941
C(32)	0,9893(5)	0,0757(9)	0,2061(2)	0,0579
O(32)	1,0630(4)	0,0734(8)	0,2011(2)	0,0845
C(33)	0,9137(5)	0,1422(9)	0,2663(2)	0,0556
O(33)	0,9399(4)	0,1781(8)	0,2979(2)	0,0778
Cr(40)	0,69588(6)	-0,2751(1)	0,31913(3)	0,0368
C(41)	0,5946(5)	-0,3694(9)	0,3320(2)	0,0464
O(41)	0,5300(4)	-0,4315(7)	0,3390(2)	0,0717
C(42)	0,6859(5)	-0,384(1)	0,2722(2)	0,0599
O(42)	0,6786(4)	-0,4549(9)	0,2427(2)	0,0897
C(43)	0,7519(5)	-0,456(1)	0,3376(2)	0,0613
O(43)	0,7855(4)	-0,5751(8)	0,3480(2)	0,0906
C(1)	0,7460(4)	-0,0600(7)	0,2850(2)	0,0299
C(2)	0,6626(4)	-0,0242(8)	0,2984(2)	0,0380
C(3)	0,6440(4)	-0,0327(8)	0,3390(2)	0,0371
C(4)	0,7049(4)	-0,0869(8)	0,3689(2)	0,0367
C(5)	0,7864(4)	-0,1244(8)	0,3543(2)	0,0402
C(6)	0,8076(4)	-0,1088(8)	0,3139(2)	0,0369
O(7)	0,6015(3)	0,0346(6)	0,2715(1)	0,0527
C(8)	0,5398(6)	-0,076(1)	0,2564(3)	0,0934
O(9)	0,5639(3)	0,0041(6)	0,3516(1)	0,0516
C(10)	0,5328(6)	0,165(1)	0,3430(3)	0,0703
Si(13)	0,6832(1)	-0,1011(2)	0,42432(5)	0,0395
C(14)	0,6007(5)	-0,264(1)	0,4351(2)	0,0540
C(15)	0,5099(5)	-0,209(1)	0,4250(2)	0,0751
C(16)	0,6067(5)	-0,330(1)	0,4789(2)	0,0678
C(17)	0,7856(5)	-0,158(1)	0,4522(2)	0,0530
C(18)	0,8578(5)	-0,036(1)	0,4510(2)	0,0806
C(19)	0,8187(5)	-0,333(1)	0,4439(2)	0,0720
C(20)	0,6443(6)	0,103(1)	0,4405(2)	0,0618
C(21)	0,6400(7)	0,120(1)	0,4860(3)	0,0824
C(22)	0,6917(8)	0,249(1)	0,4242(3)	0,0982
C(1')	0,7697(4)	-0,0493(8)	0,2427(2)	0,0310
C(2')	0,7353(4)	0,0718(8)	0,2169(2)	0,0338
C(3')	0,7586(4)	0,0725(8)	0,1765(2)	0,0334
C(4')	0,8185(4)	-0,0363(8)	0,1606(2)	0,0317
C(5')	0,8536(4)	-0,1531(8)	0,1877(2)	0,0331
C(6')	0,8295(4)	-0,1650(7)	0,2272(2)	0,0326
O(9')	0,7260(3)	0,1848(5)	0,1502(1)	0,0419
C(10')	0,6645(5)	0,3007(9)	0,1627(2)	0,0558
Si(13')	0,8362(1)	-0,0563(2)	0,10486(5)	0,0395
C(14')	0,7361(5)	-0,159(1)	0,0824(2)	0,0586
C(15')	0,6544(5)	-0,058(1)	0,0838(3)	0,0915
C(16')	0,7216(6)	-0,328(1)	0,1029(3)	0,1001
C(17')	0,9267(4)	-0,2083(9)	0,0980(2)	0,0474
C(18')	0,9260(5)	-0,278(1)	0,0541(2)	0,0751
C(19')	1,0150(5)	-0,143(1)	0,1096(2)	0,0691
C(20')	0,8526(6)	0,146(1)	0,0803(2)	0,0574
C(21')	0,858(1)	0,138(1)	0,0353(3)	0,1122
C(22')	0,9219(8)	0,252(1)	0,0988(3)	0,0945

Tableau 5. Coordonnées des atomes d'hydrogène <sup>a</sup>

Atome	x	y	z
H(1)	0,6913	0,1560	0,2311
H(2)	0,8545	-0,2653	0,2480
H(3)	0,8933	-0,2254	0,1786
H(4)	0,6427	0,3611	0,1365
H(5)	0,6212	0,2358	0,1696
H(6)	0,6784	0,3407	0,1895
H(7)	0,6131	-0,1146	0,0706
H(8)	0,6711	0,0521	0,0759
H(9)	0,6418	-0,0705	0,1207
H(10)	0,7691	-0,4008	0,0955
H(11)	0,6733	-0,3739	0,0910
H(12)	0,9806	-0,3384	0,0544
H(13)	0,9509	-0,1794	0,0504
H(14)	0,8711	-0,3241	0,0471
H(15)	1,0520	-0,2438	0,1116
H(16)	1,0201	-0,1086	0,1351
H(17)	0,8385	-0,1638	0,3710
H(18)	0,8644	-0,1435	0,3024
H(19)	0,4853	-0,2944	0,4268
H(20)	0,4981	-0,1076	0,4419
H(21)	0,6661	-0,3744	0,4856
H(22)	0,5649	-0,3888	0,4799
H(23)	0,7735	-0,1640	0,4802
H(24)	0,8967	-0,0861	0,4609
H(25)	0,8967	-0,0338	0,4227
H(26)	0,8414	0,0798	0,4559
H(27)	0,8569	-0,3886	0,4665
H(28)	0,7710	-0,4276	0,4441
H(29)	0,5954	0,1428	0,4289
H(30)	0,7080	0,2532	0,3971
H(31)	0,7413	0,2564	0,4351
H(32)	0,6565	0,3606	0,4366
H(33)	0,2501	0,2985	0,4501
H(34)	0,5822	0,2457	0,3382
H(35)	0,9345	0,3553	0,0860
H(36)	0,8595	0,2491	0,0294
H(37)	0,8114	0,2614	0,0851
H(38)	0,2841	0,1904	0,3606
H(39)	0,1536	0,1549	0,0909
H(40)	0,4295	0,2732	0,0017
H(41)	0,0980	0,1618	0,3939
H(42)	0,4957	0,3041	0,1079
H(43)	0,9341	0,0847	0,0386
H(44)	0,7006	0,1210	0,4999
H(45)	0,5017	0,4714	0,2639
H(46)	0,3835	0,5373	0,0015
H(47)	0,9768	0,2145	0,0969
H(48)	0,6178	0,2245	0,4890
H(49)	0,9644	0,4467	0,4223
H(50)	0,5198	-0,0353	0,2814
H(51)	0,9052	0,2843	0,1232
H(52)	0,3908	0,1336	0,0876
H(53)	0,8275	0,0661	0,0219
H(54)	0,5366	-0,1943	0,2489
H(55)	0,4988	0,2083	0,3638
H(56)	0,4971	0,1657	0,3182

<sup>a</sup>  $U_{\text{iso}} = 0.1050$ .

Tableau 6

Facteurs d'agitation thermique anisotrope (E.S.D. entre parenthese) entrants dans le calcul du facteur de structure sous la forme:  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cr(30)	0,0442(6)	0,0371(6)	0,0370(6)	-0,0015(5)	0,0057(5)	-0,0034(6)
C(31)	0,069(6)	0,052(6)	0,071(6)	-0,003(5)	-0,002(4)	-0,010(5)
O(31)	0,142(6)	0,037(4)	0,165(7)	0,011(4)	0,002(5)	-0,010(4)
C(32)	0,052(5)	0,052(5)	0,082(6)	-0,018(4)	0,013(4)	-0,009(5)
O(32)	0,054(4)	0,098(5)	0,151(6)	-0,053(4)	0,024(4)	-0,015(4)
C(33)	0,066(5)	0,060(5)	0,049(5)	-0,006(4)	-0,002(4)	-0,020(4)
O(33)	0,106(5)	0,108(5)	0,059(4)	-0,016(3)	-0,012(3)	-0,049(4)
Cr(40)	0,0406(6)	0,0393(6)	0,0326(6)	-0,0026(5)	0,0069(5)	0,002(6)
C(41)	0,047(5)	0,045(5)	0,049(5)	-0,009(4)	0,002(4)	-0,001(4)
O(41)	0,058(4)	0,077(4)	0,096(4)	-0,014(3)	0,013(3)	-0,021(3)
C(42)	0,085(6)	0,066(6)	0,051(5)	-0,020(5)	0,014(4)	-0,029(5)
O(42)	0,142(6)	0,136(6)	0,071(4)	-0,061(4)	0,024(4)	-0,055(5)
C(43)	0,052(5)	0,057(6)	0,085(6)	0,015(5)	0,012(4)	0,009(5)
O(43)	0,087(5)	0,076(5)	0,146(6)	0,039(4)	0,030(4)	0,024(4)
C(1)	0,034(4)	0,034(4)	0,024(4)	-0,001(3)	0,005(3)	-0,002(3)
C(2)	0,040(5)	0,037(4)	0,038(5)	0,000(3)	0,004(4)	0,004(3)
C(3)	0,044(5)	0,035(4)	0,045(5)	-0,005(3)	0,022(4)	0,002(4)
C(4)	0,045(4)	0,035(4)	0,032(4)	-0,006(3)	-0,002(3)	-0,002(4)
C(5)	0,044(5)	0,041(4)	0,037(5)	0,001(3)	0,005(3)	-0,006(4)
C(6)	0,048(4)	0,041(4)	0,027(4)	-0,003(3)	0,007(3)	-0,007(4)
O(7)	0,049(3)	0,081(4)	0,046(3)	0,016(3)	0,008(2)	0,022(3)
C(8)	0,094(7)	0,128(9)	0,114(8)	0,017(7)	-0,065(6)	-0,016(8)
O(9)	0,057(3)	0,062(4)	0,055(3)	0,008(3)	0,025(3)	0,020(3)
C(10)	0,129(8)	0,097(8)	0,081(7)	0,040(6)	0,059(6)	0,078(7)
Cl(13)	0,055(1)	0,045(1)	0,030(1)	-0,005(1)	0,0121(9)	-0,013(1)
C(14)	0,058(5)	0,069(6)	0,045(5)	0,000(4)	0,011(4)	-0,020(4)
C(15)	0,072(6)	0,103(8)	0,071(6)	0,014(5)	0,004(4)	-0,034(6)
C(16)	0,081(6)	0,094(6)	0,057(5)	0,026(5)	0,012(4)	-0,025(5)
C(17)	0,064(5)	0,084(6)	0,030(4)	-0,004(4)	0,004(3)	-0,021(5)
C(18)	0,073(6)	0,112(8)	0,074(6)	-0,016(6)	0,008(5)	-0,030(6)
C(19)	0,085(6)	0,084(7)	0,058(5)	0,020(5)	-0,004(4)	0,009(5)
C(20)	0,116(7)	0,047(5)	0,059(5)	-0,009(4)	0,040(5)	-0,000(5)
C(21)	0,18(1)	0,098(8)	0,060(6)	-0,037(6)	0,055(6)	-0,020(7)
C(22)	0,21(1)	0,051(6)	0,117(8)	-0,009(6)	0,075(8)	-0,013(7)
C(1')	0,038(4)	0,035(4)	0,023(4)	-0,005(4)	0,004(3)	-0,005(4)
C(2')	0,044(4)	0,033(4)	0,030(4)	0,010(4)	0,003(3)	0,003(4)
C(3')	0,041(4)	0,034(4)	0,029(4)	0,006(4)	0,001(3)	-0,004(4)
C(4')	0,042(4)	0,030(4)	0,027(4)	0,003(3)	0,007(3)	0,002(3)
C(5')	0,043(4)	0,039(4)	0,022(4)	-0,002(3)	0,005(3)	0,003(3)
C(6')	0,035(4)	0,026(4)	0,039(4)	-0,002(3)	-0,003(3)	-0,004(3)
O(9')	0,059(3)	0,049(3)	0,032(3)	0,005(3)	0,011(2)	0,021(3)
C(10')	0,078(6)	0,060(5)	0,042(4)	0,006(4)	0,002(4)	0,022(5)
Si(13')	0,051(1)	0,048(1)	0,027(1)	0,0018(9)	0,0071(8)	0,010(1)
C(14')	0,051(5)	0,090(7)	0,047(5)	-0,009(4)	-0,008(4)	0,013(5)
C(15')	0,063(6)	0,141(9)	0,117(8)	-0,053(7)	-0,028(5)	0,012(6)
C(16')	0,103(8)	0,104(8)	0,113(8)	-0,004(7)	-0,022(6)	-0,036(7)
C(17')	0,054(5)	0,062(5)	0,036(4)	-0,011(4)	0,008(3)	0,009(4)
C(18')	0,085(6)	0,098(7)	0,074(6)	-0,024(5)	0,016(5)	0,036(6)
C(19')	0,064(6)	0,093(7)	0,061(5)	-0,012(5)	0,002(4)	0,018(5)
C(20')	0,114(7)	0,057(5)	0,042(5)	0,018(4)	0,030(5)	0,013(5)
C(21')	0,29(2)	0,095(8)	0,067(7)	0,038(6)	0,005(8)	0,001(9)
C(22')	0,19(1)	0,062(7)	0,091(8)	0,021(6)	0,027(8)	-0,024(8)

Tableau 7

## Distances interatomiques

Cr(30)–C(31)	1,85(1)	Cr(40)–C(41)	1,824(8)
Cr(30)–C(32)	1,805(8)	Cr(40)–C(42)	1,808(8)
Cr(30)–C(33)	1,814(8)	Cr(40)–C(43)	1,817(9)
C(31)–O(31)	1,136(9)	C(41)–O(41)	1,161(8)
C(32)–O(32)	1,170(8)	C(42)–O(42)	1,153(8)
C(33)–O(33)	1,163(8)	C(43)–O(43)	1,155(8)
C(1)–C(1')	1,483(8)		
C(1)–C(2)	1,422(8)	C(1')–C(2')	1,410(8)
C(1)–C(6)	1,404(8)	C(1')–C(6')	1,437(8)
C(2)–C(3)	1,403(8)	C(2')–C(3')	1,417(8)
C(2)–O(7)	1,382(7)		
O(7)–C(8)	1,40(1)		
C(3)–C(4)	1,435(9)	C(3')–C(4')	1,407(8)
C(3)–O(9)	1,367(7)	C(3')–O(9')	1,362(7)
C(4)–C(5)	1,412(8)	C(4')–C(5')	1,418(8)
C(4)–Si(13)	1,903(6)	C(4')–Si(13')	1,906(6)
C(5)–C(6)	1,411(8)	C(5')–C(6')	1,393(8)
O(9)–C(10)	1,427(9)	O(9')–C(10')	1,422(8)
Si(13)–C(14)	1,897(7)	Si(13')–C(14')	1,912(8)
Si(13)–C(17)	1,889(8)	Si(13')–C(17')	1,902(7)
Si(13)–C(20)	1,863(8)	Si(13')–C(20')	1,869(8)
C(14)–C(15)	1,52(1)	C(14')–C(15')	1,52(1)
C(14)–C(16)	1,56(1)	C(14')–C(16')	1,56(1)
C(17)–C(18)	1,51(1)	C(17')–C(18')	1,58(1)
C(17)–C(19)	1,55(1)	C(17')–C(19')	1,52(1)
C(20)–C(21)	1,54(1)	C(20')–C(21')	1,52(1)
C(20)–C(22)	1,51(1)	C(20')–C(22')	1,51(1)

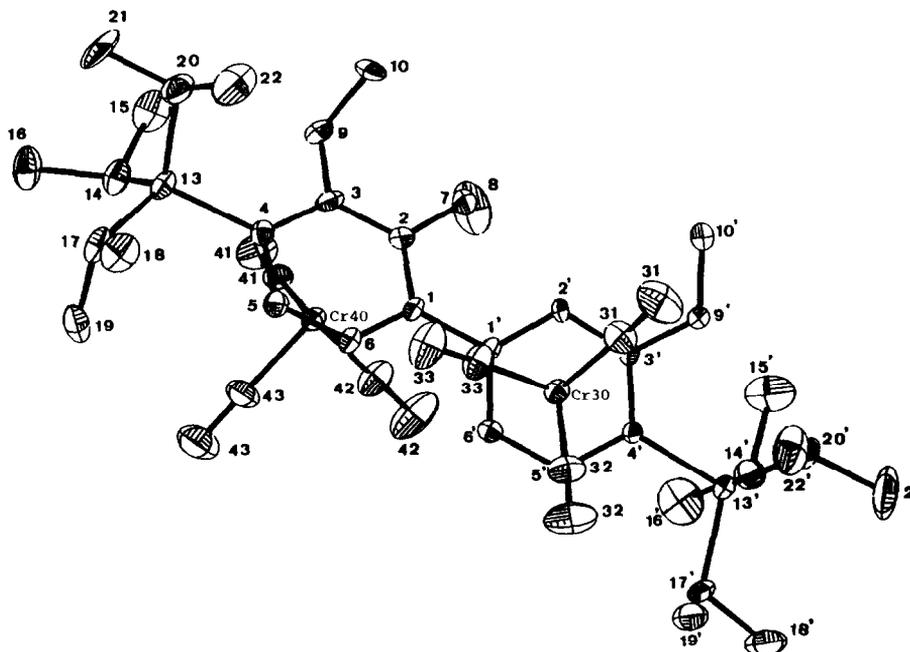
Fig. 1. Projection de l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur le cycle aromatique monométhoxyle du complexe 4.

Tableau 8

## Distances interatomiques C-H

C(5)-H(17)	1,026(6)	C(5')-H(3)	0,915(6)
C(6)-H(18)	1,020(6)	C(6')-H(2)	1,137(6)
C(8)-H(45)	1,003(9)	C(2')-H(1)	1,091(6)
C(8)-H(50)	0,96(1)		
C(8)-H(54)	1,00(1)		
C(10)-H(34)	1,03(1)	C(10')-H(4)	1,057(7)
C(10)-H(55)	0,957(7)	C(10')-H(5)	0,896(8)
C(10)-H(56)	0,99(1)	C(10')-H(6)	0,975(7)
C(14)-H(52)	1,142(7)	C(14')-H(33)	1,168(7)
C(15)-H(19)	0,797(8)	C(15')-H(7)	0,900(9)
C(15)-H(20)	1,02(1)	C(15')-H(8)	0,98(1)
C(15)-H(42)	1,113(8)	C(15')-H(9)	1,26(1)
C(16)-H(21)	1,017(9)	C(15')-H(10)	0,99(1)
C(16)-H(22)	0,813(8)	C(15')-H(11)	0,924(9)
C(16)-H(40)	1,215(9)	C(15')-H(38)	1,24(1)
C(17)-H(23)	0,966(6)	C(17')-H(41)	1,164(8)
C(18)-H(24)	0,797(9)	C(18')-H(14)	0,960(9)
C(18)-H(25)	1,141(8)	C(18')-H(12)	0,986(8)
C(18)-H(26)	1,00(1)	C(18')-H(13)	0,90(1)
C(19)-H(27)	1,054(8)	C(19')-H(15)	1,008(8)
C(19)-H(28)	1,075(9)	C(19')-H(16)	0,901(8)
C(19)-H(39)	1,263(8)	C(19')-H(49)	1,344(8)
C(20)-H(29)	0,906(9)	C(20')-H(37)	1,154(8)
C(21)-H(44)	1,04(1)	C(21')-H(36)	0,93(1)
C(21)-H(46)	0,88(1)	C(21')-H(43)	1,27(1)
C(21)-H(48)	0,93(1)	C(21')-H(53)	0,87(1)
C(22)-H(30)	0,95(1)	C(22')-H(35)	0,968(9)
C(22)-H(31)	0,85(1)	C(22')-H(47)	0,92(1)
C(22)-H(32)	1,15(1)	C(22')-H(51)	0,90(1)

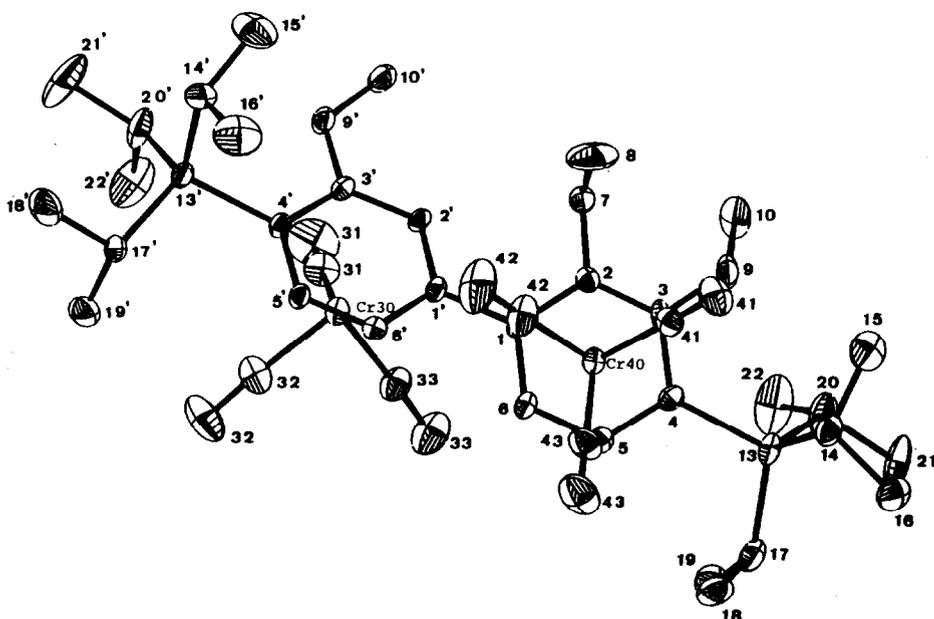
Fig. 2. Projection de l'entité  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur le cycle aromatique diméthoxylé du complexe 4.

Tableau 9

Angles de valence (°)

C(32)–Cr(30)–C(31)	87,8(4)	C(42)–Cr(40)–C(41)	86,9(3)
C(33)–Cr(30)–C(31)	87,1(3)	C(43)–Cr(40)–C(41)	89,4(3)
C(33)–Cr(30)–C(32)	84,5(3)	C(43)–Cr(40)–C(42)	85,8(4)
C(6)–C(1)–C(2)	117,1(5)	C(6')–C(1')–C(2')	118,8(5)
C(1')–C(1)–C(2)	123,2(5)	C(2')–C(1')–C(1)	121,8(5)
C(1')–C(1)–C(6)	119,6(5)	C(6')–C(1')–C(1)	119,4(5)
C(3)–C(2)–C(1)	121,0(6)	C(3')–C(2')–C(1')	119,0(6)
O(7)–C(2)–C(1)	119,3(5)		
O(7)–C(2)–C(3)	119,4(6)		
C(4)–C(3)–C(2)	122,8(6)	C(4')–C(3')–C(2')	123,6(6)
O(9)–C(3)–C(2)	120,7(6)	O(9')–C(3')–C(2')	121,5(6)
O(9)–C(3)–C(4)	116,5(6)	O(9')–C(3')–C(4')	114,9(5)
C(5)–C(4)–C(3)	114,3(5)	C(5')–C(4')–C(3')	115,6(5)
Si(13)–C(4)–C(3)	124,7(5)	Si(13')–C(4')–C(3')	122,9(5)
Si(13)–C(4)–C(5)	121,0(5)	Si(13')–C(4')–C(5')	120,5(4)
C(6)–C(5)–C(4)	123,6(6)	C(6')–C(5')–C(4')	123,2(5)
C(5)–C(6)–C(1)	120,9(6)	C(5')–C(6')–C(1')	119,7(5)
C(8)–O(7)–C(2)	117,9(6)		
C(10)–O(9)–C(3)	116,7(6)	C(10')–O(9')–C(3')	120,0(5)
C(14)–Si(13)–C(4)	111,8(3)	C(14')–Si(13')–C(4')	106,5(3)
C(17)–Si(13)–C(4)	109,0(3)	C(17')–Si(13')–C(4')	107,8(3)
C(17)–Si(13)–C(14)	107,6(3)	C(17')–Si(13')–C(14')	105,6(3)
C(20)–Si(13)–C(4)	107,4(3)	C(20')–Si(13')–C(4')	112,5(3)
C(20)–Si(13)–C(14)	110,1(4)	C(20')–Si(13')–C(14')	109,6(4)
C(20)–Si(13)–C(17)	110,9(4)	C(20')–Si(13')–C(17')	114,3(3)
C(15)–C(14)–Si(13)	112,8(6)	C(15')–C(14')–Si(13')	115,4(6)
C(16)–C(14)–Si(13)	113,5(5)	C(15')–C(14')–Si(13')	110,0(5)
C(16)–C(14)–C(15)	109,9(6)	C(15')–C(14')–C(15')	109,2(8)
C(18)–C(17)–Si(13)	116,5(6)	C(18')–C(17')–Si(13')	111,3(5)
C(19)–C(17)–Si(13)	115,0(5)	C(19')–C(17')–Si(13')	114,4(5)
C(19)–C(17)–C(18)	110,6(7)	C(19')–C(17')–C(18')	110,3(6)
C(21)–C(20)–Si(13)	113,2(6)	C(21')–C(20')–Si(13')	114,4(7)
C(22)–C(20)–Si(13)	115,5(6)	C(22')–C(20')–Si(13')	115,7(6)
C(22)–C(20)–C(21)	109,0(7)	C(22')–C(20')–C(21')	112,0(8)

2. La structure du complexe **4** indique sans ambiguïté les conformations des entités tricarbonylchrome vis à vis des deux cycles aromatiques. Dans les deux cas, ces conformations sont *anti*-éclipsées par rapport au groupe silylé volumineux.

Les distances entre le chrome et les carbones des cycles aréniques varient entre 2.19 et 2.29 Å. Comme dans le cas d'autres complexes polysubstitués, les distances du chrome aux carbones substitués du cycle sont plus grandes [1d] en particulier la distance entre le chrome et le carbone qui porte un silicium (Tableau 10). L'angle de torsion entre les deux cycles est de 34°. Il est à noter que Halwax et Völlende [8] ont décrit deux structures de dérivés du biphenyle où les cycles sont complexés à du tricarbonylchrome qui représentent les seules structures décrites à notre connaissance dans la littérature relatives à des dérivés du biphenyle ( $\text{Cr}(\text{CO})_3$ )<sub>2</sub> ( $R = 0.10$ ). Il s'agit du di-méthoxycarbonyl-2,2' biphenyle et du (dioxolane-1,3-yl-2)-2' (méthoxycarbonyl)-2 biphenyle bis-tricarbonylchrome où l'angle de torsion des cycles du biphenyle est égal à 100°. Dans notre cas cet angle n'est que de 34° car les cycles aromatiques ne sont pas substitués en les positions 2, 6, 2' et 6'.

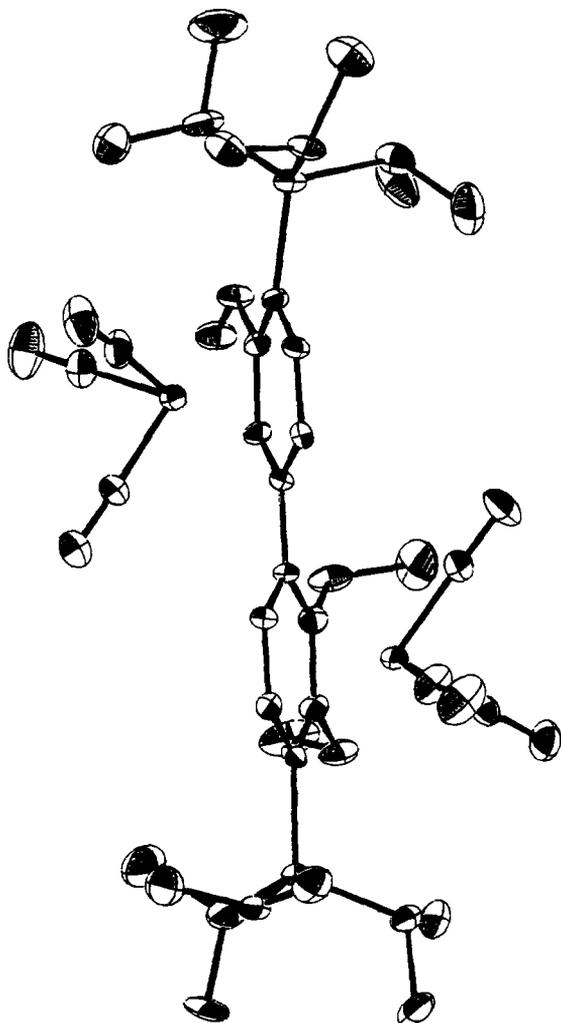


Fig. 3. Vue ORTEP du complexe dinucléaire 4.

Tableau 10

Distances du Cr aux carbones du cycle

Cr(30)–C(1)	2,217(6)	Cr(40)–C(1')	2,251(6)
Cr(30)–C(2)	2,218(6)	Cr(40)–C(2')	2,221(6)
Cr(30)–C(3)	2,254(6)	Cr(40)–C(3')	2,249(6)
Cr(30)–C(4)	2,292(6)	Cr(40)–C(4')	2,272(6)
Cr(30)–C(5)	2,211(6)	Cr(40)–C(5')	2,194(6)
Cr(30)–C(6)	2,222(6)	Cr(40)–C(6')	2,224(6)

## References

- 1 (a) R.J. Card et W.S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2555 et 2560; (b) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, R. Farina et M. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 768; (c) N.F. Masters et D.A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 955; (d) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, Y. Heannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 185; (e) J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, J. Garcia Oricain, Y. Jeannin et F. Robert, *ibid.*, 328 (1987) 109; (f) M. Fukui, T. Ikeda et T. Oishi, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 1605; (g) M.F. Semmelhack et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) C10; (h) H. Uemura, N. Nishikawa, K. Take, M. Ohnishi, K. Hirotsu, T. Higuchi et Y. Hayashi, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 2349; (i) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C25; (j) E.P. Kündig, C. Grivet et S. Spichiger, *ibid.*, 332 (1987) C13; (k) L.M. Sandilands, C.J.L. Lock, R. Faggiani, N. Hao, B.G. Sayer, M.A. Quillian, B.E. McCarry et M.J. McGlinchey, *ibid.*, 224 (1982) 267.
- 2 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C9.
- 3 (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, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Precigoux et F. Leroy, *ibid.*, 290 (1985) 153; (c) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1551; (d) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 53; (e) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *ibid.*, 363 (1989) 103; (f) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, L. Mignon, J. Garcia Oricain et C. Knobler, *ibid.*, 363 (1989) 297; (g) R. Khourzom, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2011.
- 4 E.P. Kündig, V. Desobry, D.P. Simmons et E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1804.
- 5 M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535.
- 6 P. Main, G. Germain, M.M. Wolfson, *MULTAN84: a computer program for automatic solution of crystals*, Université de York, Angleterre, 1984.
- 7 D.J. Watkin, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, *CRYSTALS user guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, Oxford, England, 1985.
- 8 E. Halwax et H. Völlende, *Monatsh. Chem.*, 114 (1983) 687.