

Réactivité d'halogénobenzène tricarbonylchrome vis-à-vis d'anions de sulfones

Françoise Rose-Munch, Rami Khourzom, Jean-Pierre Djukic, Anne Perrotey et Eric Rose

Laboratoire de Chimie Organique, URA 408, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)

Jacques Brocard

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Synthèse Organométallique, URA 402, C4, Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres, Artois 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Reçu le 16 mai 1993, révisé le 19 juillet 1993)

Abstract

Primary and secondary α -sulfonyl carbanions react with halogenotoluene tricarbonylchromium complexes to give, upon treatment with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, new complexes *via ipso*, *cine* and *tele* nucleophilic aromatic substitution of halogen without the loss of the tricarbonylchromium entity.

Résumé

Les carbanions primaire et secondaire en α de sulfones réagissent sur les complexes chlorés du toluènetricarbonylchrome selon des substitutions nucléophiles aromatiques *ipso*, *cine* et *tele* de l'atome d'halogène pour donner de nouveaux complexes après traitement acide sans perte de l'entité tricarbonylchrome.

Key words: Chromium; Arene; Carbonyl; Sulfonyl; Carbanion

1. Introduction

Les anions stabilisés sont connus pour réagir avec les complexes arènetricarbonylchrome [1]. Les complexes anioniques obtenus sous forme d' η^5 -cyclohexadiényles peuvent fournir

- (a) soit des arènes substitués après oxydation [2];
- (b) soit des cyclohexadiènes;
 - (b1) par action d'un acide suivie d'oxydation à l'iode [1];
 - (b2) par action d'un acide sous atmosphère de CO avec récupération de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nécessaire à la préparation de ces complexes [3];
 - (b3) par action d'un électrophile, dans certains cas particuliers, suivie d'un traitement qui retire le chrome (Schéma 1) [4].

Sachant que les carbanions de sulfones jouent un rôle important en synthèse organique [5], nous les avons condensés à des complexes arènetricarbonylchrome et avons montré dans une communication préliminaire qu'ils donnent les complexes correspondants selon une substitution nucléophile aromatique *cine* ou *tele* du chlore [6]. Nous rapportons maintenant les résultats définitifs que nous avons obtenus pour ces réactions.

2. Action d'anions de sulfones sur des complexes chlorés

2.1. Carbanion primaire

2.1.1. Réactivité

Le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome **1a** réagit avec le carbanion du *para*-toluènesulfonylméthane **2a** [7] pour donner les complexes disubstitués **3a** et **3b**

Correspondence to: Dr. E. Rose.

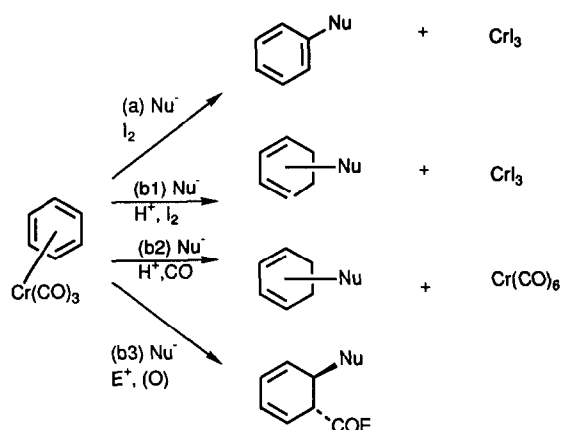
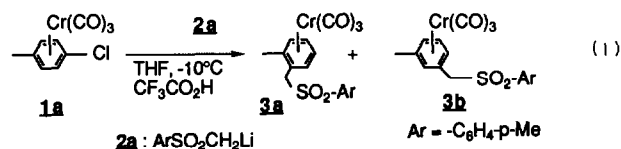
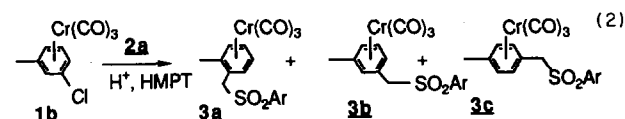


Schéma 1.

dans le rapport 50/50 avec un rendement de 40% (Tableau 1, entrée 1a) dans le cas où la réaction se déroule dans le THF en présence d'HMPT (éqn. (1)). Dans le cas où la réaction est faite en présence de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), les complexes **3a** et **3b** sont obtenus avec des rendements respectifs de 10% et 72% (Tableau 1, entrée 1b). Ce changement de régiosélectivité selon la nature du solvant et du cosolvant est un phénomène qui a été décrit dans la littérature dans des cas bien choisis [8]. La formation des complexes **3a** et **3b** peut être facilement expliquée en invoquant une addition du nucléophile en *ortho* ou en *méta* du groupe partant. Il s'agit des S_NAr cine et tele-*méta* [9].

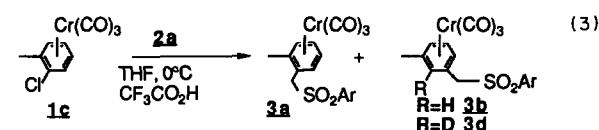


Le *méta*-chlorotoluènetricarbonylchrome **1b** en solution dans le THF en présence d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), conduit après réaction avec l'anion de la sulfone **2a** suivie d'un traitement acide à trois produits **3a**, **3b** et **3c** dans les proportions 35/59/6 avec un rendement de 46% en plus du produit de départ (Tableau 1, entrée 2a). La même réaction utilisant le TMEDA comme cosolvant livre ces trois complexes dans les rapports 16/23/21 (éqn. (2)), Tableau 1, entrée 2b).



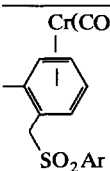
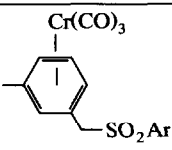
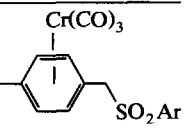
La formation du complexe **3a** peut être expliquée par une substitution nucléophile aromatique ciné ou *para*-télé [10] et les formations des complexes **3b** et **3c** sont aisément interprétées par des substitutions télé *méta* et ciné.

Enfin, si la réaction est effectuée avec l'isomère *ortho* **1c** et l'anion primaire de la sulfone **2a** dans le THF en présence de CF₃CO₂H, les complexes **3a** et **3b** sont obtenus avec un rendement de 68%. Dans ce cas, la formation de l'isomère **3b** obtenu très majoritairement: **3a/3b** = 4/96 est expliquée par une S_NAr ciné ou *para*-télé (éqn. (3), Tableau 1, entrée 3).



Comme il a été montré par ailleurs que dans le cas de ces deux substitutions il y a incorporation de deutérium

TABLEAU 1. Produits obtenus par traitement de chlorotoluènetricarbonylchrome *ortho* **1a**, *méta* **1b** et *para* **1c** avec un anion de sulfone primaire *p*-CH₃-C₆H₄-SO₂CH₂Li **2a**

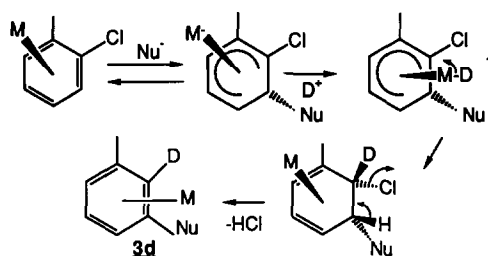
Entrée	Complexe	Produits (Rdt%)		
				
		3a	3b	3c
1a ^a	1a	20	20	0
1b ^b	1a	10	72	0
2a ^a	1b	16	27	3
2b ^b	1b	9	36	12
3 ^b	1c	3	65	0

^a HMPT (1.1 éq); ^b TMEDA (1.1 éq); abréviations utilisées dans le texte HMPT: hexaméthylphosphotriamide, TMEDA: tétraméthyléthylènediamine.

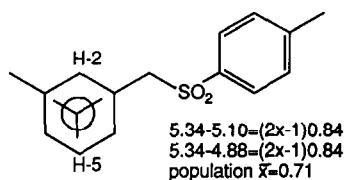
TABLEAU 2. RMN ^1H des complexes **3a**, **3b** et **3c**/ CDCl_3

Complexe	H-2 ^c	H-3	H-4	H-5	H-6	CH_2
3a	–	5.14(m)	5.14(m)	5.25	5.38	3.80 et 4.23
3b	4.98 ^f	–	5.10 ^a	5.34	4.88 ^b	3.91
3c	5.11 ^d	5.22 ^e	–	5.22 ^e	5.11 ^d	3.85

^a ou H-6; ^b ou H-4; ^c le carbone portant la sulfone est appelé le carbone 1; ^d ou H-3; ^e ou H-2; ^f ce proton n'intègre que pour 0.5 proton lorsque $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ est utilisé et le carbone portant le deutérium se trouve sous forme d'un triplet par la technique Bruker JMODXH [11].

Schéma 2. Pour simplifier, l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ a été représentée par M.TABLEAU 3. Produits obtenus par traitement des halogénoarénetricarbonylchrome avec des anions secondaires de sulfones $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{CHLiCH}_3$ **2b**

Complexe	Produits (Rdt %)				Entrées (proportions)
	 4a1		 4b1		
	4a1	4a2	4b1	4b2	
 1a	(0)	(0)	(69)	(17)	1 0/0 80/20
 1b	(0)	(0)	(30)	(46)	2 0/0 40/60
 1c	(0)	(0)	(0)	(81)	3 0/0 0/100
 1d	(45)	(0)	(8)	(8)	4 76/0 12/12
 1e	(0)	(0)	(36)	(36)	5 0/0 50/50
 1f	(0)	(56)	(0)	(0)	6 0/100 0/0

Schéma 3. Conformation majoritaire du complexe **3b**.

sur le carbone du cycle aromatique portant le groupe partant si de l'acide deutérié est utilisé, cette réaction a été entreprise en présence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ et le complexe **3d** deutérié en C-2 (éqn. (3)) a été obtenu en parfait accord avec une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ciné (Schéma 2).

2.1.2. Étude RMN ^1H

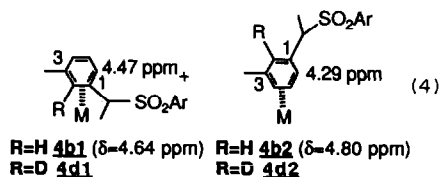
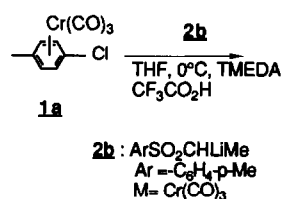
Les structures des complexes **3a**, **3b** et **3c** ont été déterminées par RMN ^1H et ^{13}C par les techniques de spin echo [11*]. Il est intéressant de noter qu'il est possible de déterminer les structures des complexes même s'ils sont en mélange parce que ces complexes ont été obtenus purs par recristallisation en particulier le complexe **3b** après une seule recristallisation dans l'acétone (Tableau 1, entrée 3; éqn. (3)). Le spectre RMN ^1H du complexe **3b** est composé notamment d'un singulet intégrant pour un proton à 4.98 ppm (H-2) et de deux doublets 5.10 ($J = 6$ Hz) et 4.88 ($J = 6$ Hz) (H-4 et H-6) intégrant chacun pour un proton et d'un triplet à 5.34 ppm ($J = 6$ Hz)(H-5) (Tableau 2). Ce dernier proton résonne au champ le plus faible, en accord avec une conformation du trépied tricarbonylchrome qui éclipse cette position (Schéma 3) [1d,1h,12]. En utilisant l'équation classique [13] permettant de calculer la population x du conformère majoritaire en solution $\delta_i - \delta_{i-1} = (2x - 1) \Delta\delta_{\text{max}}$, on trouve une population $x(\mathbf{3b}) = 71\%$ [1d,1h,12] (Schéma 3). Les deux protons benzyliques diastéréotopiques résonnent de façon inattendue à 3.91 ppm sous forme d'un singulet. Par contre, les protons benzyliques du complexe **3a** *ortho*-disubstitué résonnent bien sous forme de doublet.

2.2. Carbanion secondaire

2.2.1. Réactivité:

Le carbanion du *para*-toluènesulfonyléthane **2b** [6] en solution dans le THF en présence de TMEDA réagit à -78°C avec le *para*-chlorotoluénetricarbonylchrome **1a**. La solution agitée à 0°C pendant 20 min puis traitée à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ fournit un seul régioisomère constitué de deux diastéréoisomères **4b1** et **4b2** (éqn. (4)).

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

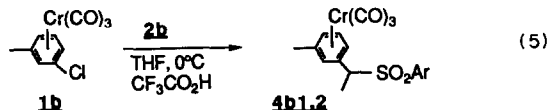


En fait, lors de la communication préliminaire relative à ce travail, nous avons interprété à tort le spectre du complexe **4b1** et l'avons attribué au régioisomère *ortho*-disubstitué: le complexe **4a**. Nous prouvons maintenant de façon définitive que ce sont les diastéréoisomères **4b1** et **4b2** qui se sont formés dans le rapport 80/20 avec un rendement de 86% (Tableau 3, entrée 1).

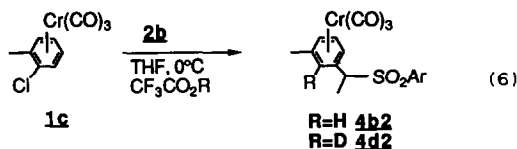
Pour identifier la configuration relative de ces complexes, nous avons essayé de savoir quel était le complexe 1R ou 1S [14,1h] en appelant C-1 le carbone qui a subi l'addition du carbanion de la sulfone. Malheureusement, quelque soit le régioisomère obtenu, nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux: chaque fois les produits précipitent sous forme de poudre ou sous forme de microcristaux trop petits pour une analyse radiocristallographique. L'étude de la structure de ces diastéréoisomères a alors été entreprise en solution par RMN ^1H et sera décrite ultérieurement car il est possible chimiquement d'avoir d'autres renseignements. En effet, si l'action du carbanion **2b** sur le complexe **1a** est suivie d'un traitement à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, nous obtenons les complexes **4d1** et **4d2** deutérés en C-2 (éqn. 4) démontrant qu'il s'agit d'une substitution nucléophile aromatique ciné comme dans le cas de l'addition du 2-lithio, 2-méthyl propionitrile sur le même complexe **1a** [9c]. Dans le cas de l'anion secondaire moins encombré **2a**, nous avons montré, *vide supra*, que l'on obtenait les complexes *ortho* et *méta* disubstitués (éqn. (5), Tableau 1, entrée 1).

L'addition du carbanion secondaire **2b** sur le *méta*-chlorotoluénetricarbonylchrome **1b** fournit après un traitement acide, un mélange des deux diastéréoisomères **4b1** et **4b2** dans le rapport 40/60 avec un rendement de 76% (Tableau 3, entrée 2). La formation de ces produits pourrait être expliquée soit par une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ télé-*méta*, soit par une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ *ipso* bien que généralement les conditions expérimentales utilisées

pour une réaction *ipso* soient beaucoup plus drastiques [9h]. Pour le vérifier, la réaction a été effectuée à température plus élevée, durant un temps plus long et sans acide. Effectivement, seuls les produits de départ sont récupérés, ce qui exclut une S_NAr *ipso*.



Dans le cas de l'*ortho*-chlorotoluénetricarbonylchrome **1c**, l'action de l'anion secondaire **2b** suivie d'un traitement acide livre un régioisomère constitué d'un seul diastéréoisomère **4b2** avec un rendement de 81% (Tableau 3, entrée 3) *via* une S_NAr ciné. En effet, en utilisant CF_3CO_2D , le deutérium est incorporé sur le carbone portant le groupe partant [9a] pour donner le complexe **4d2** (éqn. (6)).



2.2.2. Etude conformationnelle des diastéréoisomères **4b1** et **4b2** par spectroscopie RMN 1H

Le spectre RMN 1H du diastéréoisomère **4b2** dans $CDCl_3$ est difficile à interpréter. En effet, les quatre protons aromatiques résonnent sous forme de massifs larges qui ne peuvent pas être résolus. Par contre le spectre RMN ^{13}C de ce diastéréoisomère indique quatre pics distincts pour les quatre carbones aromatiques non substitués. Une corrélation $^1H/^{13}C$ montre en fait que les deux doublets apparents sont en fait un singulet, un triplet et deux doublets en complet accord avec un complexe *méta*-disubstitué [15*]. Afin de savoir s'il était possible d'obtenir un spectre RMN 1H résolu au premier ordre, nous avons enregistré le spectre dans différents solvants et dans le cas de C_6D_6 , la partie aromatique du spectre du complexe **4b2** se présente

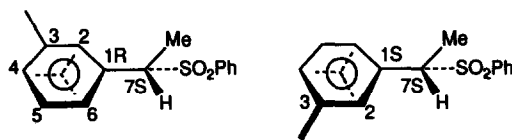
TABLEAU 4. Données RMN 1H des complexes **4b1** et **4b2**

	H-2	H-4,6	H-5	CHMe	CHMe	ArMe	Me ^d
4b1	5.05 ^{a,c}	5.19 ^c	5.32	3.85	1.54	2.07	2.43
	4.64 ^b	4.47	4.27	3.56	1.39	1.48	1.87
4b2	5.08 ^a	5.19	5.21	3.86	1.58	2.14	2.44
		5.07					
	4.80 ^b	4.29	4.43	3.56	1.44	1.50	1.89
		4.59					

^a 200 MHz ($CDCl_3$); ^b 500 MHz (C_6D_6); ^c attribution suggérée;

^d *p*- C_6H_4 -Me.

a) dans le benzène



b) dans $CDCl_3$

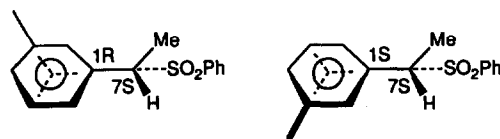


Schéma 4. Conformations majoritaires probables du trépied $Cr(CO)_3$ des complexes **4b1** et **4b2**.

sous forme d'un singulet, d'un triplet et de deux doublets. Compte tenu de ces données, le problème était de savoir s'il était possible de connaître les signaux relatifs au diastéréoisomère **4b1** à partir du spectre du mélange (éqn. (5)). Le spectre du complexe a été définitivement interprété en solution dans $CDCl_3$ et aussi dans C_6D_6 . Le spectre spin echo [16*] indique quatre signaux pour les carbones aromatiques non substitués. La corrélation $^1H/^{13}C$ du mélange de ces deux complexes en solution dans $CDCl_3$ montre qu'il s'agit de deux complexes *méta*-disubstitués. Ces données ont été confirmées en enregistrant les spectres à plus haut champ (500 MHz Bruker) (Tableau 4).

La représentation d'une conformation plausible des complexes **4b1** et **4b2** ayant une configuration (1R)(7S) et (1S)(7S) que nous discuterons par la suite avec des hydrogènes benzyliques dans le plan est donnée au Schéma 4.

Dans le cas simple du complexe *méta*-disubstitué **3b**, les deux substituants sont éclipsés par un vecteur chrome-carbonyle, ce qui impose une *anti*-éclipse du proton H-2. D'après ce qui a été vu précédemment, ce proton résonne à un champ plus fort que celui du proton H-5 éclipsé par un vecteur Cr-CO (Tableau 2, Schéma 3). Par contre dans le cas des complexes **4b1** et **4b2** en solution dans C_6D_6 , les deux protons H-2 résonnent de façon inattendue, au champ le plus bas (Tableau 4). Ceci signifie que pour des raisons non encore expliquées, il y aurait une stabilisation conformationnelle impliquant le résidu sulfone *cis* par rapport au trépied $Cr(CO)_3$ comme nous l'avons déjà observé dans un autre cas, lors de l'étude des complexes résultant de l'addition d'anions d'iminoesters sur les mêmes complexes chlorés [1h,17*]. Dans ces conditions, le carbone aromatique C-1 portant la sulfone serait *anti*-éclipsé par un vecteur Cr-CO dans le

benzène. Les données du Tableau 4 indiquent que la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dépend du solvant utilisé: en effet, dans CDCl_3 , ce sont les protons H-5 des deux diastéréoisomères qui résonnent cette fois au champ le plus faible, en accord avec la conformation attendue qui éclipse les deux substituants de l'arène.

2.2.3. Régiosélectivité de l'addition du nucléophile

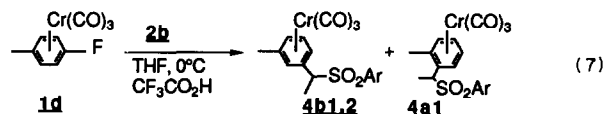
Il est important de noter que les carbanions de sulfones s'additionnent majoritairement sur le carbone des complexes *o*, *m* et *p* chlorés du chlorotoluènetricarbonylchrome portant le proton aromatique qui résonne au champ le plus faible. En effet, dans le cas du *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome **1a**, le proton qui résonne au champ le plus faible est le proton en *ortho* du chlore ($\delta = 5.90$ ppm/ $\text{Me}_2\text{CO } d_6$) [9b,18*] (Tableau 1, entrée 1b; Tableau 3, entrée 1). Dans le cas de l'*ortho*-chlorotoluènetricarbonylchrome **1c**, le proton H-3 résonne au champ le plus faible ($\delta = 5.94$ ppm/ $\text{Me}_2\text{CO } d_6$) [9c,19*] et le carbone C-3 subit majoritairement l'addition du carbanion **2b** (Tableau 1, entrée 3; Tableau 3, entrée 3). Enfin, dans le cas du *mé*ta-chlorotoluènetricarbonylchrome, le proton H-5 en *mé*ta du chlore, résonne au champ le plus faible ($\delta = 5.86$ ppm/ $\text{Me}_2\text{CO } d_6$) [9c,20*]. Or le carbone C-5 subit majoritairement l'addition des anions en α de sulfones (Tableau 1, entrée 2b et Tableau 3, entrée 2). Nous avons atteint la même conclusion lors de l'étude de l'addition d'autres nucléophiles stabilisés sur d'autres complexes *ortho*-disubstitués, à savoir que les carbanions stabilisés réagissent à basse température sur les carbones dont les protons résonnent au champ le plus faible et (ou) qui sont le moins blindés lors de la complexation de l'arène libre par l'entité tricarbonylchrome [1d]. Ces réactions sont sous contrôle cinétique et mettent de nouveau en évidence l'importance de la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en solution à basse température.

3. Action d'anions de sulfones sur des complexes fluorés

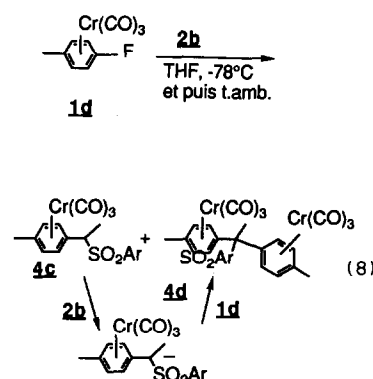
3.1. Réactivité

De manière à comparer la réactivité des complexes de chloroarènes à celles de fluoroarènes, la même étude a été entreprise avec les fluoroarènetricarbonylchrome. L'addition du carbanion **2b** à -78°C sur le *para*-fluorotoluènetricarbonylchrome **1d** donne, après traitement à l'acide trifluoroacétique, les deux diastéréoisomères *mé*ta-disubstitués **4b1** et **4b2** et uniquement un diastéréoisomère *ortho*-disubstitué **4a1** dans les rapports 12/12/76 avec un rendement de 61% (éqn. (7), Tableau 3, entrée 4). La régiosélectivité de l'addition de ce carbanion est très différente de celle observée dans le cas de l'analogie chloré. Il s'agit

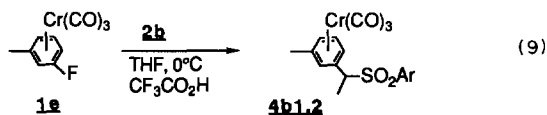
cette fois-ci d'une $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ télé-*mé*ta majoritaire [9d]. De plus, une diastéréosélection importante est observée lors de la formation du complexe *ortho*-disubstitué puisqu'un seul diastéréoisomère est observé selon cette $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ ciné.



Nous avons ensuite testé la réactivité du carbanion **2b** dans des conditions de réactions *ipso*. Suite à l'action de l'anion **2b** sur le complexe **1d** à -78°C , le milieu réactionnel est amené à température ambiante puis extrait sans addition préalable de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Le complexe *para*-disubstitué **4c** n'est pas obtenu majoritairement. Il se forme un complexe dinucléaire **4d** dont la formation s'explique en faisant intervenir le carbanion benzylique du complexe **4c** qui peut se former facilement par action de l'anion de la sulfone **2b** (éqn. (8)). Cet anion benzylique peut alors réagir avec le complexe fluoré **1d** pour donner le complexe **4d**.

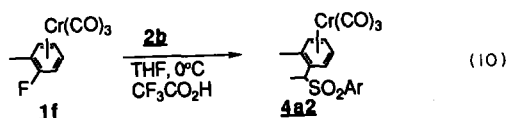


La même réaction avec le *mé*ta-fluorotoluènetricarbonylchrome **1e** et le carbanion **2b** livre après traitement à l'acide les deux diastéréoisomères **4b1** et **4b2** dans le rapport 50/50 avec un rendement de 72% via une $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ télé-*mé*ta (Tableau 3, entrée 5; éqn. (9)).



Cette réaction en l'absence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (conditions *ipso*) livre les deux diastéréoisomères **4b1** et **4b2** en quantités égales avec un rendement de 40% ainsi que des composés de dimérisation qui correspondent aussi à des produits résultant de l'addition du carbanion benzylique des complexes **4b1** et **4b2** sur le complexe **1e**. Enfin, dans le cas du complexe fluoré *ortho*-disubstitué **1f**, la réaction en présence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ livre le seul diastéréoisomère *ortho*-disubstitué **4a2** avec

un rendement de 56% (Tableau 3, entrée 6; éqn. (10)). Il est à remarquer que la même réaction en l'absence de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ livre aussi le même diastéréoisomère avec un rendement de 51%.



3.2. Etude des complexes 4a, 4c et 4d par spectroscopie RMN ^1H

Nous avons préparé les complexes 4a à partir du complexe 3a, en formant le carbanion benzylique à l'aide de $^t\text{BuOK}$ dans le DMSO [21] (Schéma 5). Le carbanion benzylique formé peut être représenté par deux complexes anioniques 3A et 3B avec une double liaison exocyclique selon Ceccon *et al.* [22] où la sulfone et le groupe méthyle sont *trans* ou *cis* l'un par rapport à l'autre [21–23]. L'action de MeI doit fournir

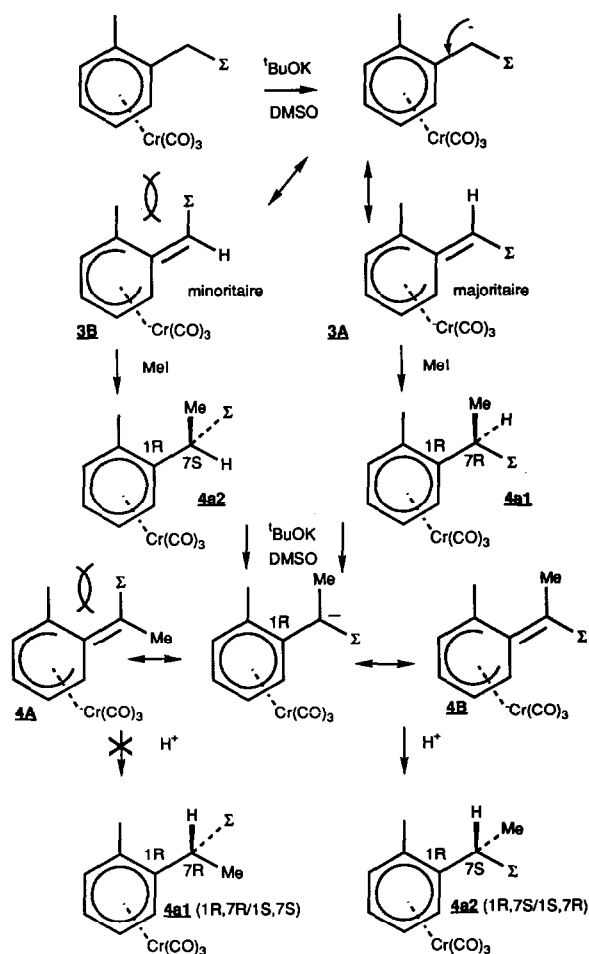


Schéma 5. Autre préparation des complexes 4a1 et 4a2 ($\Sigma = -\text{SO}_2-p\text{-C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$).

TABLEAU 5. RMN ^1H des complexes 4a1, 4a2, 4c et 4d

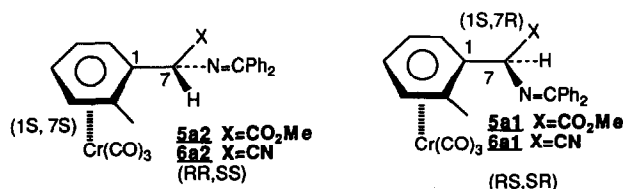
Complexes	H-2	H-3 ^a	H-4	H-5	H-6
4a1 ^{g,i}	–	4.14 ^{a,b}	4.90	4.90	4.22 ^c
h	–	4.97 ^{b,g}	5.45 ^d	4.94 ^e	5.27 ^c
5a2	–	4.96	5.47	5.19	6.40 ^h
SS,RR ^h	–	–	–	–	–
6a2 ^h	–	5.05	5.46	5.24	6.30 ^h
RR,SS	–	–	–	–	–
4a2	–	4.17 ^{a,b}	4.62 ^d	4.27 ^e	5.16 ^c
RS,SR ^g	–	–	–	–	–
h	–	4.99 ^{b,g}	5.48 ^d	5.12 ^e	5.48 ^c
5a1	–	4.93	5.47	5.04	5.93 ^h
SR,RS ^h	–	–	–	–	–
6a1	–	5.27	5.47	5.47	5.75 ^h
RS,SR ^h	–	–	–	–	–
4e ^h	–	4.89	5.57	4.98	5.46
4c ^g	4.44 ^f	5.08	–	5.08	4.34
4d ^g	4.17 ^f	5.79	–	5.49	4.28
Complexes	CHMe	CHMe	ArMe	C ₆ H ₄ -Me	C ₆ H ₄
4a1 ^g	3.48	1.37	1.52	1.89	6.70
					7.45
4a1 ^h	3.85	1.74	2.16	2.30	7.68
					7.34
4a2 ^g	3.89	1.43	1.71	1.89	6.72
					7.74
4a2 ^h	4.16	1.59	2.06	2.44	7.32
					7.60
4e ^h	–	i,k	2.29	2.44	7.27
					7.50
4c ^g	3.61	1.43	1.63	2.00	6.85
					7.51
4d ^g	–	1.92	1.64	1.94	6.75
					7.39

^a En *ortho* du groupe méthyle; ^b ou H-6; ^c ou H-3; ^d ou H-5; ^e ou H-4; ^f le méthyle du groupe tolyle est sur le carbone C-4; ^g C₆D₆; ^h CDCl₃; ⁱ arène libre/CDCl₃ H aromatiques: 7.33 (m, 1H); 7.12 (m, 2H); 6.97 (m, 1H); C₆H₄: 7.37 et 7.12 (4H); 2.36 C₆H₄-Me (s, 3H); 1.96 Ar-Me (s, 3H); 1.66 CHMe (d, 3H, J = 7 Hz); ^j obtenu par méthylation du carbanion benzylique de 4a1 ou 4a2; ^k 1.72 et 1.90 ppm.

le mélange des deux diastéréoisomères (1R,7R) et (1R,7S) qui correspondent à 4a1 et 4a2 (Schéma 5). On les obtient dans le rapport 75/25. Sachant que l'électrophile s'additionne en *trans* par rapport à l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$, ceci signifie que le complexe (1R,7R) (1S,7S) est attendu majoritairement, soit 4a1. En effet, il est raisonnable d'affirmer que le complexe anionique 3A préfère se former au détriment du complexe anionique beaucoup plus encombré 3B, ce que nous allons prouver définitivement *vide infra*. En effet, si le mélange de ces deux complexes 4a1/4a2 = 75/25 est traité par du $^t\text{BuOK}$ dans le DMSO, le complexe 4a2 est obtenu quantitativement après hydrolyse acide. Ce résultat s'explique facilement si on considère les complexes anioniques 4A et 4B du Schéma 5. En effet, lors de l'hydrolyse, l'hydrogène qui s'additionne sur la face opposée au $\text{Cr}(\text{CO})_3$ du complexe ayant une double

liaison exocyclique formera un carbone benzylique de configuration (7S) si le complexe *ortho*-disubstitué est (1R). La double liaison exocyclique qui minimise les interactions stériques correspond bien à celle du complexe **4B**. On peut donc conclure que le complexe **4a2** possède la configuration (1R,7S/1S,7R) (Tableau 3, entrée 6) et que l'autre diastéréoisomère **4a1** (Tableau 3, entrée 4) possède la configuration 1S,7S/1R,7R.

Les diastéréoisomères **4a1** et **4a2** sont parfaitement caractérisés par spectroscopie RMN ^1H ; en effet, les complexes présentent deux doublets et deux triplets dans la région des protons aromatiques complexés à du $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Tableau 5). Par analogie aux données RMN ^1H obtenues dans le cas des complexes **5a1**, **5a2**, **6a1** et **6a2** dont les configurations [1h,24] avaient été déduites de la structure radiocristallographique de **5a2**, nous proposons les déplacements chimiques décrits au Tableau 5. Pour différencier les doublets correspondants aux résonances des protons H-3 et H-6, nous nous sommes basés sur le fait que seul le proton H-6 devait résonner à des champs différents selon le diastéréoisomère envisagé (*p. ex.* 4.22 ppm pour **4a1** et 5.16 ppm pour **4a2** dans C_6D_6). D'autre part, les spectres RMN ^1H dans CDCl_3 correspondent à ceux de complexes analogues *ortho*-disubstitués tels **5a1**, **5a2**, **6a1** et **6a2** (Tableau 5).



Les spectres RMN ^1H des complexes **4c** et **4d** sont caractéristiques de complexes *para*-disubstitués (Tableau 5). Dans le cas du complexe **4c**/ C_6D_6 , les quatre protons résonnent sous forme de trois doublets intégrant pour 2, 1 et 1 protons. Les deux protons diastéréotopiques en *ortho* du centre benzylique substitué par trois groupements différents résonnent à 4.44 ppm et 4.34 ppm. Les protons en *mé*ta de ce centre benzylique sont trop éloignés de ce dernier pour être inéquivalents et résonnent à 5.08 ppm (Tableau 5) en accord avec une éclipse de ces protons par le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (*vide supra*). Dans le cas du complexe dinucléaire **4d**, le spectre RMN ^1H indique quatre doublets dans la région des aromatiques avec deux déplacements chimiques à des champs bas (5.49 ppm et 5.79 ppm) en accord avec des protons éclipsés par un vecteur Cr-CO. On peut sans ambiguïté conclure que ces protons sont en *ortho* du centre benzylique. D'ailleurs, il y a un effet synergique entre le méthyle qui impose une éclipse du carbone aromatique qui le porte et le centre benzylique encombré qui impose une *anti*-

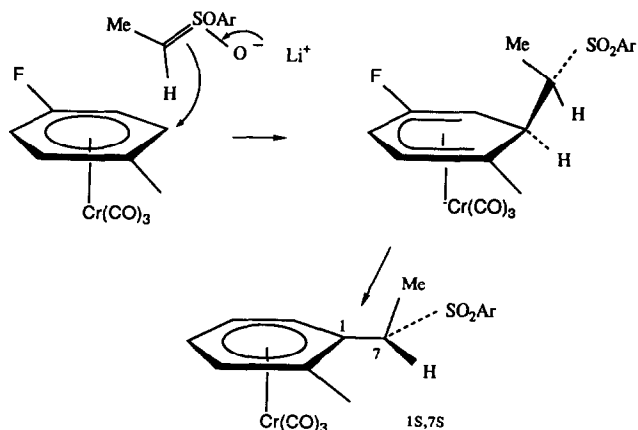


Schéma 6. Approche suggérée de l'anion de la sulfone expliquant la formation de **4a1**.

éclipse du carbone qui le porte. Bien entendu, l'inéquivalence des protons aromatiques en *ortho* du carbone benzylique encombré est plus importante que celle des protons en *mé*ta de ce dernier (Tableau 5).

3.3. Remarques

Aspect de stéréochimie dynamique: il est possible de proposer une approche du nucléophile en minimisant les interactions du carbanion et du complexe **1d** (Schéma 6). Selon une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ *tele-meta*, on explique bien la formation d'un complexe **4a1** (RR,SS). Ce mécanisme pourtant ne peut être utilisé dans le cas du complexe *ortho* fluoré pour expliquer la formation de l'autre diastéréoisomère **4a2** selon une $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ *ipso*.

Quelques tentatives pour faire réagir un anion tertiaire sur des complexes halogénés du Cr se sont révélés négatives. Ces essais ont été effectués uniquement dans le cas de l'anion du *para*-toluènesulfonyl-2-butane.

En conclusion, l'addition de carbanions primaire et secondaire en α de sulfones suivie d'un traitement acide sur des halogénoarenetricarbonylchrome livre des complexes résultant de substitutions nucléophiles aromatiques *ipso*, *ciné* et *télé-mé*ta. L'étude des complexes formés par RMN ^1H permet de connaître la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en solution. Ces anions réagissent à basse température sur des carbones portant des hydrogènes résonnant à des champs faibles. Nous avons déterminé par spectroscopie RMN ^1H la configuration relative des éléments chiraux de chaque couple de diastéréoisomères de ces complexes en solution et nous avons proposé un mécanisme d'action de ces nucléophiles pour interpréter les inductions asymétriques observées dans un cas. L'aspect de stéréochimie dynamique de ces réactions pourra être décrit dans le détail lorsque nous aurons appliqué ces

réactions aux complexes chiraux que nous venons de préparer [14c]. Il faut observer que la régiosélectivité de l'addition des anions en α de sulfones est importante: l'addition de l'anion d'une sulfone secondaire sur un chlorotoluénetricarbonylchrome *ortho*, *mé*ta et *para* fournit majoritairement ou exclusivement après traitement acide des complexes *mé*ta-disubstitués. Dans le cas du complexe *ortho*-chloré, on obtient un diastéréoisomère et dans le cas du complexe *para*-chloré, on obtient l'autre diastéréoisomère.

4. Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils à transformée de Fourier Jeol FX 90 Q, Brüker 250 Mhz et 500 Mhz. Les déplacements chimiques sont indiqués en partie par millionième (ppm) par rapport au tétraméthylsilane et les constantes de couplage en hertz. Les spectres RMN sont effectués dans CDCl_3 lorsque le solvant n'est pas indiqué. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman 4240 (les nombres d'ondes des bandes caractéristiques sont données en cm^{-1}). Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Crantos MS 30 MS 50 et un spectromètre Nermag R 30-40 par les Drs. C. Rolando et N. Morin de l'Ecole Normale Supérieure de Paris que nous remercions. Les microanalyses ont été effectuées aux services de microanalyses de l'Université P. et M. Curie et du CNRS à Vernaison. Elles sont représentées par "Analyses" lorsqu'elles sont satisfaisantes (C, H, N, Cr à 0.4% près). Les points de fusion sont pris sous microscope sur platine chauffante Reichert. La chromatographie éclair est une chromatographie sur gel de silice 15μ ou 60μ Merck effectuée sous pression d'une atmosphère d'azote. Le tétrahydrofurane (THF) après filtration sur alumine basique pour retirer les peroxydes, est purifié par distillation successive sur KOH, LiAlH_4 puis sur Na/benzophénone. La méthode usuelle d'isolement comporte une extraction par un solvant organique, une neutralisation du mélange brut par une solution diluée d'acide ou de bicarbonate, des lavages de la phase organique par l'eau. La phase organique est séchée par lavage à la saumure et sur Na_2SO_4 puis évaporée sous pression réduite.

4.1. 4-chloro toluénetricarbonylchrome 1a

Dans un ballon de 250 ml surmonté par un large réfrigérant de diamètre intérieur 5 cm afin que $\text{Cr}(\text{CO})_6$ qui se dépose ne puisse fermer l'orifice du réfrigérant, on introduit 10 g, 45 mmol de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 40 ml (340 mmol) de 4-chlorotoluène, 120 ml de di-n-butyléther et 12 ml de THF [24]. Le mélange est chauffé 120 h au reflux. On filtre sur célite pour éliminer les impuretés

mécaniques et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit, après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éther/éther de pétrole 10/90, donne 7.2 g d'un solide que l'on recristallise dans l'acétone, Rdt = 62%. RMN ^1H : 5.49 (d, 2H, $J = 7$ Hz, H-2,6) 5.24 (d, 2H, $J = 7$ Hz, H-3,5); 2.08 (s, 3H). RMN ^{13}C : 232.05 (CO); 109.46 et 105.77 (C-1,4); 93.35 et 92.76 (C-2,3,5,6); 19.93 (Me).

4.2. Action de l'anion 2a du para-toluènesulfonylméthane sur le complexe 1a

Dans un tricol de 25 ml muni d'un thermomètre à froid, on introduit 2 ml de THF. La température est portée à -78°C et 1.4 ml (2.1 mmol, solution 1.5 M dans l'hexane) de $^n\text{BuLi}$ sont ajoutées. On additionne lentement une solution de 323 mg 1.9 mmol de *para*-toluènesulfonylméthane dans 2 ml de THF. On laisse agiter 1 h à -78°C et 10 mn à -10°C . On baisse de nouveau la température à -78°C et on ajoute une solution de 500 mg 1.9 mmol du complexe 1a dans 2 ml de THF et 0.42 ml 2.85 mmol de TMEDA. On laisse agiter 1 h à -78°C , 10 mn à -10°C 20 mn à 0°C . Le mélange réactionnel est alors refroidi à -78°C et on canule la solution dans un tricol contenant 0.75 ml 9.5 mmol de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ dans 2 ml de THF refroidi à -78°C . On laisse remonter la température à *t.a.* puis on extrait de la manière habituelle. Après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange 50/50 éther/éther de pétrole, on récupère après recristallisation dans Me_2CO et de l'éther de pétrole 540 mg d'une poudre jaune, Rdt = 72%. RMN ^1H : 7.33 et 7.66 (dd, 4H $J = 7$ Hz, [Har de la sulfone C_6H_4]); 5.34 (t, 1H, $J = 6$ Hz, H-5); 5.10 et 4.88 (dd, 2H, $J = 6$ Hz, H-4,6); 4.98 (s, 1H, H-2); 3.91 (s, 2H, CH₂); 2.44 (s, 3H, Me[sulfone]); 2.13 (s, 3H, Me en C-1). RMN ^{13}C : 232.33 (CO); 134.95 et 145.66 (Cquat. sulfone); 128.74 et 130.04 (C aréniques sulfone); 98.17 et 109.40 (C quat. arène-Cr); 94.79 (C-2 déduit du spectre du même produit deutéré); 91.64, 92.00 et 93.90 (C-4,5,6); 62.16 (C benz.); 21.68 (Me sulfone); 20.59 (Me de l'arène complexé). *Para*-toluènesulfonylméthane RMN ^1H : 7.80 et 7.34 (d, $J = 8$ 4 Hz); 3.01 (s, 3H); 2.43 (s, 3H). RMN ^{13}C 144.53 et 137.80 (Cquat.); 129.85 et 127.23 (Car); 44.47 et 21.44.

4.3. Action de l'anion 2a du para-toluènesulfonylméthane sur le complexe 1b [9c]

De la même manière, on obtient les trois isomères 3a, 3b et 3c qui sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice et recristallisés dans un mélange acétone et éther. On récupère 430 mg d'un solide jaune, Rdt = 57%. RMN ^1H 3a: 7.66 et 7.33 (dd, 4H, $J = 7$ Hz, C_6H_4); 5.38 (t, $J = 6$ Hz et 5.25 d, $J = 6$ Hz et 5 m, 4H H-3,4,5,6); 4.23 et 3.80 (dd, 2H, $J = 14$ Hz

CH₂); 2.44 (s, 3H, Me); 2.05 (s, 3H, Me [arène-Cr]). RMN ¹³C: 233.33; 145.70 et 135.43 (Cquat C₆H₄); 130.19 et 128.77 (C₆H₄); 109.76 et 95.46 (C quat arène-Cr); 96.54 93.91 93.48 90.15 (C-3,4,5,6,7 Car); 59.51 (CH₂); 19.03 (Me arène-Cr, F = 117°C). RMN ¹H **3c**: 7.66 et 7.33 (dd, *J* = 7 Hz C₆H₄); 5.22 et 5.11 (dd, 4H, *J* = 7 Hz, H-2,3,5,6); 3.85 (s, 2H, CH₂); 2.44 (s, 3 H, Me sulfone); 2.15 (s, 3H, Me arène-Cr). RMN ¹³C: 232.33 (CO); 95.97 et 92.55 (C-2,3,5,6); 61.41 (CH₂); 21.59 (Me sulfone); 20.48 (Me arène-Cr). IR (CCl₄): 1975 et 1905 CO; 1330 et 1150 SO₂.

4.4. Action de l'anion **2a** du *para*-toluènesulfonylméthane sur le complexe **1c** [9c]

De la même manière, on obtient 505 mg d'une poudre jaune, Rdt = 68%, constituée des deux complexes **3a** et **3b**. Masse (IC, NH₃) M + 18 = 414.

4.5. Action de l'anion **2b** du *para*-toluènesulfonyléthane sur le complexe **1a**

En utilisant le même protocole avec cette nouvelle sulfone, on récupère 470 mg des deux diastéréoisomères **4b1** et **4b2** sous forme d'une poudre jaune, Rdt = 86%. RMN ¹H **4b1**: 7.59 et 7.31 (dd, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄); 5.32 (t, 5.19 5.05 et 5.03 trois massifs (4H H-2,4,5,6); 3.85 (q, 1H, *J* = 7 Hz, H benz.); 2.43 (s, 3H, Me sulf.); 2.07 (s, 3H, Me complexe); 1.54 (d, 3H, *J* = 7 Hz, Me benz.). RMN ¹³C: 232.49 (CO); 145.54 et 133.02 (C quat. sulf.); 129.75 et 129.66 (C₆H₄ sulf.), 107.53 et 103.80 (C-1,3 Car quat.); 97.29 93.91 92.41 89.54 (C-2,4,5,6 Car); 64.69 (Cbenz.); 21.66 (Me sulf.); 20.46 (Me complexe); 13.20 (Me benz.). RMN ¹H C₆D₆ (500 MHz): 7.42 et 6.65 (d, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄); 4.64 (s, 1H, H-2); 4.47 (dd, 2H, H-4,6); 4.27 (t, 1H, H-5); 3.56 (q, 1H, *J* = 7 Hz, Hbenz.); 1.87 (s, 3H, Me sulfone); 1.48 (s, 3H, Me complexe); 1.39 (d, 3H, Me benz.). RMN ¹H **4b2**: 7.59 et 7.31 (dd, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄); 5.21 (t, 1H, *J* = 9 Hz, H-5); 5.19 et 5.07 (dd, 2H, *J* = 9 Hz, H-4,6); 5.08 (s, 1H, H-2 [les quatre signaux sont identifiés par le spectre XHCORR]); 3.86 (q, 1H, *J* = 7 Hz, Hbenz.); 2.44 (s, 3H, Me sulfone); 2.14 (s, 3H, Me complexe); 1.58 (d, 3H, *J* = 7 Hz, Me benz.). RMN ¹³C: 232.48 (CO); 145.56 et 133.50 (Cquat C₆H₄); 129.83 et 129.60 (C₆H₄ sulfone); 107.91 et 103.74 (C-1,3 ar.); 94.63 et 93.33 (C-4,6 ar.); 92.84 (C-2ar); 93.04 (C-5 les quatre signaux sont identifiés par le spectre XHCORR); 64.60 (Cbenz.); 21.72 (Me sulfone); 20.79 (Me complexe); 13.31 (Me benz.). RMN ¹H (C₆D₆ 500 MHz): 7.45 et 6.68 (dd, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄); 4.80 (s, 1H, H-4 ou 6); 4.43 (t, 1H, *J* = 7 Hz, H-5); 4.29 (d, 1H, *J* = 7 Hz, H-6 ou 4); 3.56 (q, 1H, *J* = 7 Hz, Hbenz.); 1.89 (s, 3H, Me sulfone); 1.50 (s, 3H, Me complexe.); 1.44 (d, 3H, *J* = 8 Hz, Me benz.). Masse (IC, NH₃): M + 18 = 428. IR (CCl₄): 1975 et 1905 CO; 1325 et

1145 SO₂. *para*-toluènesulfonyléthane: RMN ¹H: 7.64 et 7.23, (dd, *J* = 8 Hz); 2.97 (q, 2H, *J* = 7 Hz, 2.30 (s, 3H); 1.11 (t, 3H, *J* = 7 Hz). ¹³C: 144.36 et 135.50 (Cquat.); 129.63 127.89 (Car); 50.36 21.28 7.18.

4.6. Action de l'anion **2b** sur le *para*-fluorotoluènetri-carbonylchrome **1d** [1h]

Dans les mêmes conditions, on obtient les trois produits **4b1**, **4b2** et **4a1**: 475 mg d'une poudre jaune, Rdt = 61%. RMN ¹H C₆D₆: 7.45 et 6.70 (dd, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄ sulfone); 4.90 (tt, 2H, *J* = 7 Hz, Har.); 4.22 et 4.14 (dd, 2H, *J* = 7 Hz, Har.); 3.43 (q, 1H, *J* = 7 Hz, Hbenz.); 1.89 (s, 3H, Me sulfone); 1.52 (s, 3H, Me complexe); 1.37 (d, 3H, *J* = 7 Hz, Me benz.). RMN ¹³C CDCl₃: 232.24 (CO); 145.33 et 132.89 (Cquat sulfone); 129.65 et 129.56 (C₆H₄ sulfone); 110.52 et 99.94 (C quat.ar.); 98.71 93.51 91.08 et 90.88 (Car); 63.96 (Cbenz.); 21.45 (Me sulfone); 20.45 (Me complexe); 13.78 (Me benz.); Analyses. Cette réaction a été aussi faite dans des conditions expérimentales d'une réaction *ipso*: dans un tricol de 25 ml muni d'un thermomètre à froid, on introduit 2 ml de THF. La température est portée à -78°C et 1.4 ml (2.1 mmol, solution 1.5 M dans l'hexane) de ⁿBuLi sont ajoutés. On additionne lentement une solution de 350 mg 1.9 mmol de *para*-toluènesulfonyléthane dans 2 ml de THF. On laisse agiter 1 h à -78°C et on ajoute une solution de 470 mg 1.9 mmol de complexe **1d** dans 2 ml de THF et 0.42 ml 2.85 mmol de TMEDA. On laisse remonter à température ambiante pendant la nuit. On rajoute une solution d'eau saturée de NH₄Cl et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée avec une solution d'eau saturée de NH₄Cl et on extrait à l'éther. La phase organique est ensuite traitée de façon habituelle. On récupère après chromatographie sur colonne de silice les complexes **4c** avec un mélange éther/éther de pétrole 50/50 et **4d** avec de l'éther. Le complexe **4d** est recristallisé dans un mélange acétone/éther de pétrole. Le complexe **4c** par contre est souvent contaminé par la sulfone de départ. RMN ¹H **4c** C₆D₆: 7.51 et 6.85 (dd, 4H, *J* = 8 Hz, C₆H₄); 5.08 (d, 2H, *J* = 6 Hz, H-2,6); 4.44 (d, 1H, *J* = 6 Hz, H-3); 4.34 (d, 1H, *J* = 6 Hz, H-5); 3.61 (q, 1H, *J* = 7 Hz, Hbenz.); 2.00 (s, 3H, Me sulfone); 1.63 (s, 3H, Me complexe); 1.43 (d, 3H; *J* = 7 Hz, Me benz.). RMN ¹³C CDCl₃: 232.30 (CO); 145.47 et 132.95 (C quat. ar.sulfone); 129.62 et 129.59 (C₆H₄ sulfone); 110.49 et 99.85 (C quat ar.); 98.77 93.54 91.10 et 90.87 (C-2,3,5,6 car.); 64.17 (C benz.), 21.57 (Me complexe); 13.99 (Me benz.). RMN ¹H **4d** C₆D₆: 7.39 et 6.75 (dd, 4H, *J* = 8 H, C₆H₄ sulfone); 5.79 (d, 1H, *J* = 7 Hz, H-5); 5.49 (dd, 1H, *J* = 7 Hz et 2 Hz, H-3); 4.28 (d, large, 1H, *J* = 7 Hz, H-2); 4.17 (d large 1H, *J* = 7 Hz, H-6); 1.94 et 1.92 (dss, 6H, Me sulfone + benz.); 1.64 (s, 6H, Me

complexe). RMN ^{13}C **4d** CDCl_3 : 232.14 (CO); 146.17 (C quat.); 131.71 et 129.47 (C ar sulfone); 111.51 et 105.33 (c quat arène-Cr); 96.37 96.04 89.86 et 87.97 (C arène-Cr); 69.76 (C benz quat); 21.68 (Me sulfone et benz.); 20.38 (Me arène-Cr). Masse (IC/ NH_3): M = 636, M + 18 = 654. IR (CCl_4): 1975 et 1905 CO.

4.7. Action de l'anion **2b** sur l'orthofluorotoluènetricarbonylchrome **1f** [25]

De la même manière, on obtient le complexe **4a2**. Le complexe est recristallisé dans un mélange acétone/éther de pétrole et donne 405 mg d'une poudre jaune, Rdt = 52%. RMN ^1H C_6D_6 : 7.47 et 6.72 (dd, $J = 8$ Hz C_6H_4); 5.16 (d, 1H, $J = 6$ Hz); 4.62 (td, $J = 6$ Hz et 1 Hz); 4.27 (td, 1H, $J = 6$ Hz et 1 Hz); 4.17 (d, 1H; $J = 6$ Hz); 3.89 (q, 1H, $J = 7$ Hz, Hbenz.); 1.89 (s, 3H, Me sulfone); 1.71 (s, 3H, Me complexe); 1.43 (d, 3H, $J = 7$ Hz, Me benz.). RMN ^{13}C CDCl_3 : 232.38 (CO); 145.56 et 132.54 (C arom. quat. sulfone); 129.83 et 129.4 (C sulfone); 111.62 et 102.27 (C-1,2 ar quat.); 95.50 94.33 91.39 et 88.37 (C-3,4,5,6); 60.04 (C benz.), 21.63 (Me sulfone); 19.40 (Me complexe); 15.70 (Me benz.). IR (CCl_4): 1975 et 1905 CO; 1325 et 1145 SO_2 .

4.8. Préparation de l'orthofluorotoluènetricarbonylchrome **1f**

Ce complexe est préparé comme le complexe **1a** décrit *vide supra* après un reflux de 48 h avec un rendement de 40%. RMN ^1H : 5.40 (m, 2H); 5.30 (m, 1H); 4.92 (t, 1H).

4.9. Epimérisation du complexe **4a1**

Le complexe **3a** 0.9 mmol est traité par du $^t\text{BuOK}$ dans le DMSO (10 ml) pendant 10 min à ta [21] puis par MeI (0.136 g, 0.96 mmol). Après extraction classique du milieu réactionnel, les complexes **4a1** et **4a2** sont obtenus dans le rapport 75/25. Ce mélange est traité par une quantité stoechiométrique de $^t\text{BuOK}$ dans le DMSO à ta pendant 10 min. Le milieu réactionnel est alors traité par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (passage de la coloration du milieu du rouge au jaune). Après extraction habituelle, on obtient exclusivement le complexe **4a2** (1R,7S/1S,7R) (Rdt = 100%).

4.10. Autre préparation du complexe **4a2**

Le complexe **4a2** peut être aussi obtenu par action de l'ortho-fluorotoluènetricarbonylchrome **1f** sur l'anion de l'éthyl *p*-tolylsulfone **2b** dans des conditions *ipso*. Les deux réactifs sont mélangés en quantité stoechiométrique en présence de TMEDA (2 éq) à -78°C puis on laisse le milieu réactionnel revenir à ta. Après extraction classique, on isole le complexe **4a2** avec un rendement de 50% (un seul diastéréoisomère).

Remerciements

Nous remercions les Drs S. Ratton et B. Langlois pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux et le CNRS et Rhône-Poulenc pour leurs soutiens financiers en particulier pour l'un d'entre nous: R.K.

Bibliographie et notes

- (a) J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton et R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, Ch. 20, p. 921; (b) M.F. Semmelhack, H.T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji, G.R. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3535; (c) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 3777; (d) J.C. Boutonnet, O. Le Martret, L. Mordenti, G. Precigoux et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, **221** (1981) 147; CN par ex.: (e) S.J. Rosca et S. Rosca, *Rev. Chim.*, **25** (1974) 461; Anions de dithiane, par ex.: (f) A. Cecon, A. Gambaro, F. Gottardi, M. Manoli et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 91; Acetal de cyanhydrin, par ex.: (g) M.F. Semmelhack, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **1** (1976) 361; Anions d'iminoesters ou de nitriles, par ex.: (h) F. Rose-Munch, K. Aniss, E. Rose et J. Vaisserman, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 223 Alkyl lithium par ex.: (i) M.F. Semmelhack, *Ann. NY Acad. Sci.*, **295** (1977) 36; Hydrures: (j) J.P. Djukic, F. Rose-Munch et E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1634; (k) J.P. Djukic, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 2589 et **32** (1991) 6703; (l) J.P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose et Y. Dromzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6434.
- R.J. Card et W.S. Trahanovsky, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1973) 3823.
- J.C. Boutonnet, J. Levisalles, J.M. Normant et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, **255** (1983) C21.
- (a) E.P. Kündig et D.P. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 132; (b) E.P. Kündig, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 1855; (c) E.P. Kündig, M. Inage et G. Bernardelli, *Organometallics*, **10** (1991) 2921.
- (a) C.Y. Myers, A.M. Malte et W.S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7510; (b) M. Julia, D. Lane, M. Mulhauser, M. Ramirez-Munoz et D. Uguen, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 1783; (c) P.J. Kocienski, *Chem. Ind. London*, (1981) 548; (d) S. Ostrowski et M. Makosza, *J. Organomet. Chem.*, **367**, (1989) 95.
- R. Khourzom, F. Rose-Munch et E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 2011.
- (a) C.M. Sutter, in *The Organic Chemistry of Sulfur*, Wiley, NY, 1944, Ch. 7; (b) P.D. Magnus, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1977) 2045; (c) L.A. Paquette et J.C. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3973.
- (a) B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, **350** (1988) 35; (b) E.P. Kündig, V. Desobry, D.P. Simmons et E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1804; (c) B. Ohlsson et C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.*, **267** (1984) C34.
- (a) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1551; (b) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, **353** (1988) 53; (c) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 103; (d) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, L. Mignon, J. Garcia-Oricain et C. Knobler, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) 297; (e) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Organomet. Chem.*, **377** (1989) C9; (f) F. Rose-Munch, O. Bellot, L. Mignon, A. Semra, F. Robert et Y. Jeannin, *J. Organomet.*

- Chem.*, 402 (1991), 1; (g) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 1108; (h) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 640.
- 10 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 942
- 11 Bruker sequence: JMODXM: D1 = 10 s, D2 = 5×10^{-3} s; P1 = 6.7 ms, P2 = 13.4 ms, NE = 1, VD = 8×10^{-3} s, S₁ = 14H, S₂ = 12H.
- 12 (a) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 317; (b) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 185.
- 13 W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Renninson et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B* (1969) 1214; (b) A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426; (c) J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, J. Garcia-Oricain, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 109.
- 14 J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 681; (b) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié et E. Tsamo, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 4189; (c) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8288.
- 15 XHCORR Bruker sequence D1 = 3 s; S₁ = OH; DO = 3E-6; P1 = 7.8 ms; P4 = 12.8 ms; D3 = 4E-3 s; P3 = 6.4 ms; D4 = 2E-3 s; S₂ = 12H, RD = 0; PW = 0; DE = 0; NE = 256.
- 16 D1 = 3 s; D2 = 5×10^{-3} s; P1 = 6.7 ms; P2 = 13.4 ms; NE = 1; VD = 8×10^{-3} s; S₁ = 14H; S₂ = 12H.
- 17 Des interactions dipôle-dipôle ou des interactions entre les paires n du Cr et les orbitales de la liaison S=O pourraient expliquer cette conformation inattendue.
- 18 Les autres protons aromatiques résonnent à 5.67 ppm dans le cas de **1a**.
- 19 $\delta_{\text{H-4}} = 5.55$ ppm; $\delta_{\text{H-5}} = 5.74$ ppm et $\delta_{\text{H-6}} = 5.59$ ppm.
- 20 $\delta_{\text{-4}} = 5.64$ ppm; $\delta_{\text{H-5}} = 5.86$ ppm et $\delta_{\text{H-6}} = 5.26$ ppm.
- 21 J. Lebib, L. Pelinski; L. Maciejewski et J. Brocard, *Tetrahedron*, 46 (1990) 6011.
- 22 A. Ceccon, A. Gambaro, a. Romanin et A. Venzo, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 199.
- 23 J. Blagg et S. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 653.
- 24 C.A. Mahaffy et P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 154.
- 25 F. Rose-Munch, K. Aniss et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) C1.