

ETABLISSEMENT D'UNE LIAISON CHROME-THIOCARBONYLE.

APPLICATION A LA CREATION D'UNE ASYMETRIE AUTOUR D'UN ATOME DE CHROME

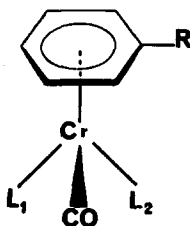
Gérard JAOUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, U.E.R. Structure et

Propriétés de la Matière, Université de Rennes - 35031 RENNES CEDEX

(Received in France 9 November 1973; received in UK for publication 15 November 1973)

Nous avons précédemment signalé le dédoublement et précisé la configuration absolue de la quasi totalité des dérivés du benchrotr ne   chiralité planaire actuellement connus (1). BRUNNER et coll. ont récemment montré qu'il était également possible de préparer des complexes organométalliques ayant leur asymétrie centrée sur l'atome métallique (2) et non plus liée à une disubstitution dissymétrique d'un cycle. Ils ont ainsi réussi à obtenir les fer et manganèse chiraux. Par la suite plusieurs auteurs ont étendu ce problème à d'autres métaux, c'est ainsi par exemple que TIROUFLET et coll. viennent de rendre compte de leurs résultats concernant des complexes du titane (3).



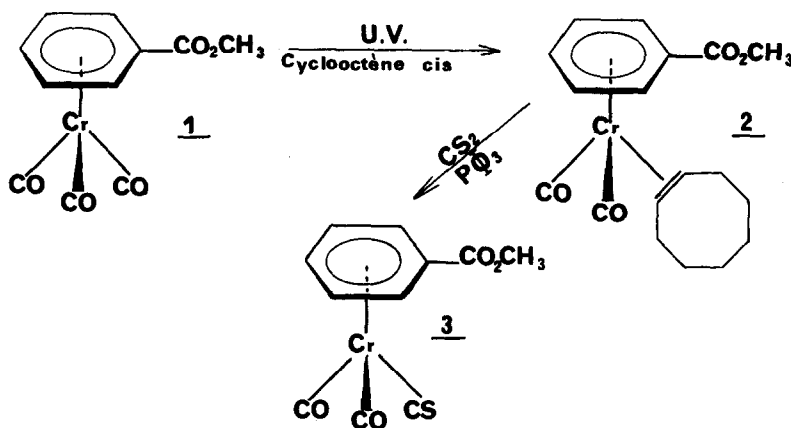
Bien qu'une chiralité centrée sur un atome de chrome n'ait pas encore été mise en évidence, on peut penser a priori que les voies d'accès aux complexes convenables font appel aux techniques déjà utilisées avec succès. On remarque sur le schéma ci-dessus qu'il suffit, en principe, pour atteindre ce but au départ de dérivés du benchrotr ne\*, de substituer deux carbonyles du trépied par deux autres ligands différents. Le problème revient alors à un choix judicieux de ligands ; les principales exigences sont d'obtenir une molécule non seulement

\* Cette appellation désigne communément le benzène chrome tricarbonyle.

stable pour des études en solution mais encore aux liaisons suffisamment fortes pour éviter toute racémisation.

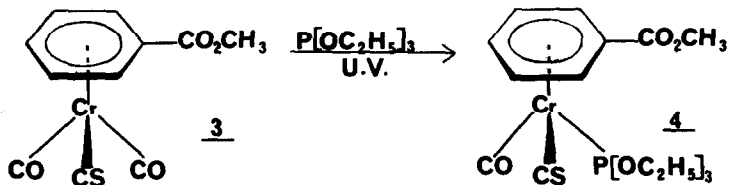
Nous avons déjà noté (4) qu'une solution basée sur l'emploi de deux phosphites différents est inadéquate de par la faible stabilité à l'air des complexes obtenus. Il apparaît dès lors nécessaire de diminuer la charge sur l'atome de chrome au cours de la disubstitution dissymétrique des deux carbonyles du trépied.

Nous consignons ici le résultat satisfaisant obtenu grâce à la création d'une liaison forte chrome-thiocarbonyle de la façon schématisée ci-dessous :



Cette synthèse, par l'intermédiaire très réactif d'un cyclooctène complexé 2, s'inspire d'un principe analogue à celui brièvement signalé par BUTLER et FENSTER (5) en série du cymantène. La simple dissolution à froid de 2 dans le sulfure de carbone avec de la triphényl phosphine suffit pour obtenir 3 avec un rendement de 60 %. Le composé 3, stable à l'air à l'état cristallisé F : 79°C, est, à notre connaissance, le premier complexe à liaison Cr(O)-CS.

La molécule recherchée a été atteinte selon le schéma suivant :



La préférence a été accordée à un phosphite au lieu d'une phosphine car on sait que, toutes choses étant égales par ailleurs, le retour métal-phosphore est plus important en ce cas (6). Ceci découle de la mise en évidence par RX du raccourcissement des liaisons Cr-P avec les phosphites par rapport aux phosphines (7).

Parmi les phosphites, le triéthylphosphite a été choisi pour minimiser les effets, parasites en l'occurrence, d'une disubstitution symétrique telle qu'il s'en produit avec  $P(OMe)_3$  (4).

Il est aussi montré que la liaison Cr-CS est plus forte que la liaison Cr-CO dans les conditions du passage 3 → 4 (Rdt : 65 %). L'abaissement des fréquences IR des carbonyles et thiocarbonyle dans 4 par rapport à 3 s'explique par l'effet donneur de  $P(OEt)_3$  (8).

L'acide obtenu par saponification de 4, F : 160°C, où le chrome est asymétrique, semble suffisamment stable pour se prêter à un dédoublement (9).

Le pKa de cet acide est de 5,20 contre 5,62 pour  $\emptyset CO_2H[Cr(CO)_2P(OEt)_3]$  (10). Ceci prouve bien que le retour  $\pi$  du métal vers un CS est plus important que vers un CO. On justifie ainsi a posteriori le succès de notre synthèse.

#### BIBLIOGRAPHIE et RENVOIS

- 1) a- R. DABARD, A. MEYER et G. JAOUEN, C.R. Acad. Sci Paris, 268C, 201 (1969)  
 b -R. DABARD et G. JAOUEN, Tetrahedron Letters, 39, 3391 (1969)  
 c - G. JAOUEN et R. DABARD, J. Organometal. Chem., 21, 43 (1970)  
 d - G. JAOUEN, L. TCHISSAMBOU et R. DABARD, C.R. Acad. Sci. Paris, 274C, 654 (1972)
- 2) H. BRUNNER, Angew. Chem. Internat. Edit., 10, 249 (1971) et références citées.
- 3) J. TIROUFLET, A. DORMOND, J.C. LE BLANC et F. LEMOIGNE, Tetrahedron Letters, 257 (1973).
- 4) G. JAOUEN, et R. DABARD, J. Organometal. Chem. sous presse.
- 5) A.E. FENSTER et I.S. BUTLER, Canad. J. Chem., 50, 598 (1972).
- 6) F.A. COTTON et G. WILKINSON "Advanced Inorganic Chemistry", 1972, 3ème édition, p : 719 et sq., Interscience Publishers.
- 7) H.J. PLASTAS, J.M. STEWART et S.O. GRIM, J. Amer. Chem. Soc., 91; 4326 (1969).
- 8) a- Tous les nouveaux composés figurant ici ont fait l'objet d'une analyse convenable.  
 b - Fréquence I.R. en  $cm^{-1}$  (solution  $Cl_4$ )  
 - Composés 3 :  $\nu_{CO}$  ester : 1736 ;  $\nu_{CO}$  liés au métal : 1992 et 1939 ;  $\nu_{CS}$  : 1225.

- Composé 4 :  $\nu_{CO}$  ester : 1731 ;  $\nu_{CO}$  lié au métal : 1926 ;  $\nu_{CS}$  : 1201

- 9) Nous ne préjugeons cependant pas de sa stabilité énantiomérique. On sait qu'il se produit parfois des racémisations autour d'un atome métallique (2).
- 10) Les pKa ont été mesurés en solution dans un mélange hydro-alcoolique (50/50). Les conditions sont celles déjà précisées (4).