

AGRANDISSEMENT STÉRÉOSPÉCIFIQUE DU CYCLE AROMATIQUE DES COMPLEXES ARÈNE CHROME TRICARBONYL: PRÉPARATION DE COMPLEXES (ENDO-7 PHÉNYL CYCLOHEPTATRIÈNE-1,3,5) CHROME TRICARBONYL

GÉRARD SIMONNEAUX,* GÉRARD JAUEN et RENÉ DABARD

Stereochimie des Elements de Transition, Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. No. 477, Université de Rennes, France

(Received in France 26 March 1979)

Résumé—L'agrandissement stéréospécifique du cycle aromatique des complexes (Arene)Cr(CO)₃ avec PhCH₂Cl et LiN(iPr)₂ conduit aux complexes (7-phényl cycloheptatriène-1,3,5)Cr(CO)₃. La position endo du groupe phényl dans ces composés a été confirmée par une étude de diffraction RX sur le dérivé 3-éthyl 7-endo phényl cycloheptatriène-1,3,5 chrome tricarbonyle. Une extension de cette réaction avec deux autres dérivés halogénés, e.g. (Ph)₂CHCl ou CH₂=CHCH₂Br, est aussi présentée et une approche du mécanisme discutée.

Abstract—Stereospecific ring expansions of (Arene)Cr(CO)₃ complexes with PhCH₂Cl and LiN(iPr)₂ gave (cycloheptatriène)Cr(CO)₃ complexes whose endo structures have been confirmed by an X-ray diffraction study on the 3-ethyl endo 7-phenyl cyclohepta-1,3,5-triene tricarbonyl chromium complex. Extension of the reaction to (Ph)₂CHCl or CH₂=CH-CH₂Cl is reported. A possible mechanism is discussed.

Les réactions de carbènes ou d'espèces carbenoïdes sur des dérivés insaturés sont à la base de nombreuses synthèses très utiles en chimie organique.¹ Récemment, l'addition sur des oléfines de l'entité "PhCH", générée à partir du chlorure de benzyle en présence de bases spécifiques,² s'est avérée intéressante pour la préparation de phénylcyclopropane du double point de vue de la sécurité³ de la méthode et de son faible coût. A notre connaissance, la possibilité d'extension d'une telle réaction aux dérivés benzéniques simples n'a jamais été démontrée. Ceci n'est pas surprenant car le caractère faiblement électrophile des entités carbenoïdes préparées en milieu basique défavorise leurs attaques sur des hydrocarbures aromatiques non activés.⁴ La réaction d'agrandissement du cycle benzénique des complexes (Arène)Cr(CO)₃, présentée ici,⁵ offre une possibilité pour surmonter ces difficultés.

L'utilisation du groupe Cr(CO)₃ représente un moyen attrayant de modifier temporairement la réactivité du substrat organique. Il est aisément greffé sur un arène et sa décomplexation ultérieure ne pose pas de problèmes. Son emploi peut ainsi ouvrir l'accès à des réactions difficiles ou impossibles à effectuer sur les ligands libres.⁶ Cependant, cette remarquable propriété n'avait pas

encore été appliquée aux réactions d'agrandissement de cycle, qui sont elles-mêmes curieusement rares en chimie organométallique.⁷

Synthèses

L'addition du benzène chrome tricarbonyle 1 (R=H) dans une solution de tétrahydrofurane contenant un excès de chlorure de benzyle conduit, en présence de LiN(iPr)₂, au 7-phényl cycloheptatriène-1,3,5 chrome tricarbonyle 2 (R=H). Si le cycle aromatique porte un substituant, l'agrandissement du cycle conduit à deux isomères de position 2R et 3R (voir Schéma 1). Par contre, la présence d'un substituant en position 1R sur le ligand cycloheptatriène n'est observée que lorsque la réaction est effectuée sur certains dérivés aromatiques polysubstitués. C'est le cas, par exemple, du ligand 1,3,6-triméthylbenzène où seule cette possibilité d'agrandissement du cycle est envisageable. Le rendement global des réactions et le pourcentage relatif des isomères sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2. Ces premiers résultats appellent quelques commentaires.

Les composés cycloheptatriéniques sont préparés en général avec de bons rendements (Rdt=65%). Toutefois, la présence d'un groupement fonctionnel sur le cycle

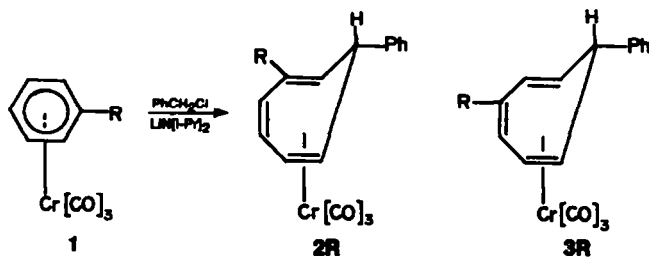


Schéma 1.

Tableau 1. Réaction du mélange $\text{LiN}(\text{iPr})_2$, PhCH_2Cl avec les complexes benzène chrome tricarbonyle monosubstitués $(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})\text{Cr}(\text{CO})_3$, 1

Complexes	Substituant R	Complexes 2 \ des isomères		Rendement global
		2R	3R	
2a	H	-	-	84
2b	Et	50	50	75
2c	Ph	25	75	48
2d	CH_2Ph	34	66	58
2e	CH_2OH	0	100	31
2f	CH_3O	40	60	63
2g	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	50	50	< 4


aromatique semble poser des problèmes. En effet, si le cycle de l'anisole et de l'alcool benzylique complexé peut être agrandi aisément, le rendement obtenu avec la diméthylaniline chrome tricarbonyle est très faible et la réaction est impossible avec l'acétophénone et le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. Une attaque préférentielle de l'entité carbénoïde ou de la base⁸ sur le groupement fonctionnel pourrait justifier cette inhibition. Soulignons aussi l'absence de réactivité du complexe (hexaméthyl)benzène $\text{Cr}(\text{CO})_3$, due probablement à un effet stérique important des six groupes méthyles.

Le pouvoir activant du greffon organométallique est mis en évidence lors de l'agrandissement du cycle complexé du biphenyle 2c et du diphenylméthane 2d. La réaction est régiospécifique et seul le cycle aromatique complexé est transformé en cycloheptatriène. Il faut signaler à ce propos une possible préparation du phényl cycloheptatriène par décomposition photochimique du phényldiazométhane dans le benzène.⁹ Cependant, la transformation est lente et non sélective lorsque le dérivé aromatique porte des groupements aliphatiques. En effet, la réaction d'agrandissement de cycle est alors compétitive avec une insertion du carbène dans une liaison C-H d'un groupe CH_2 .

L'analyse RMN (voir Partie Expérimentale) révèle la présence d'une seule configuration du carbone en position 7, mais la position endo ou exo¹⁰ du groupe phényl par rapport au greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ doit être précisée.

Afin de résoudre ce dernier point, la structure du complexe 3-éthyl 7-phényl cycloheptatriène-1,3,5 chrome tricarbonyle a été déterminée par une étude de diffraction de rayons X sur un monocristal. L'arrangement moléculaire et les principales longueurs de liaisons sont représentés dans le Schéma 2. Le seul atome d'hydrogène figuré est celui qui est relié au carbone C(7) et sa position relative par rapport au cycle aromatique confère au composé la configuration endo. Les liaisons carbone-carbone du ligand cycloheptatriène sont du même ordre de grandeur que celles observées avec l'isomère exo¹² et avec l'acide thujaïque.¹³ Elles montrent une alternance de simples et doubles liaisons qui est attendue pour un composé non aromatique. L'aspect le plus saillant de la structure est la présence de distances différentes entre l'atome de chrome et le ligand cycloheptatriène que l'on peut classer en deux groupes: $\text{Cr}-\text{C}(2,3,4,5)$: 2.20 Å et $\text{Cr}-\text{C}(1,6)$: 2.34 Å. Cet écart de 0.14 Å est plus accentué que dans le composé exo. Une telle disparité dans les longueurs de liaison devrait refléter une plus grande facilité

Tableau 2. Réaction du mélange $\text{LiN}(\text{iPr})_2$, PhCH_2Cl avec les complexes benzène chrome tricarbonyle polysubstitués $(\text{Arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ conduisant au complexe 7-phényl cycloheptatriène chrome tricarbonyle [(cycloheptatriène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$]

Complexes 1 Arène	Complexes 2 cycloheptatriène	Rendement
1,3 $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4$	2,4 $(\text{CH}_3)_2, 7\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_5$	78
1,3,5 $(\text{CH}_3)_3 \text{C}_6\text{H}_3$	1,3,5 $(\text{CH}_3)_3, 7\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_4$	63
1,2,4,5 $(\text{CH}_3)_4 \text{C}_6\text{H}_2$	1,2,4,5 $(\text{CH}_3)_4, 7\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_3$	48
1,2,3,4,5,6 $(\text{CH}_3)_6 \text{C}_6$	—	0
Indane		59

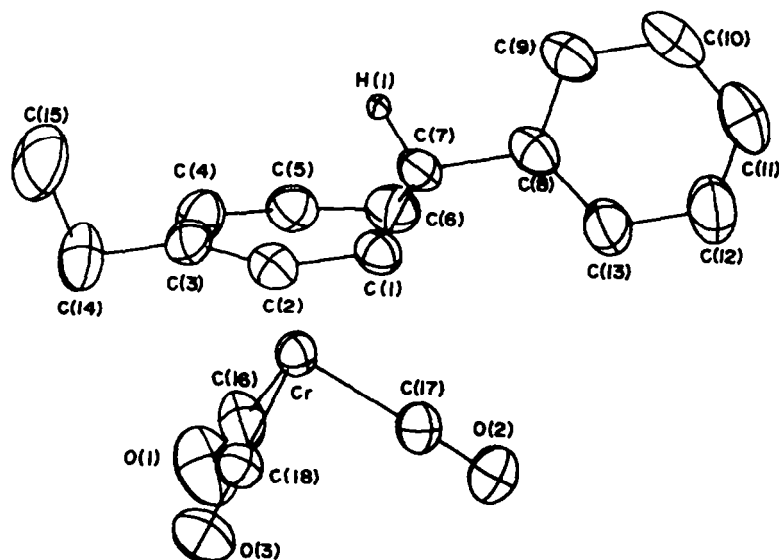


Schéma 2. Structure moléculaire de $C_{18}H_{16}CrO_3$. Principales longueurs de liaisons: Cr-C(1)=2.333(5); Cr-C(2)=2.185(5); Cr-C(3)=2.207(5); Cr-C(4)=2.198(6); Cr-C(5)=2.216(6); Cr-C(6)=2.349(6); Cr-C(7)=2.933(5); C(1)-C(2)=1.386(8); C(2)-C(3)=1.450(7); C(3)-C(4)=1.403(8); C(4)-C(5)=1.419(8); C(5)-C(6)=1.377(8); C(6)-C(7)=1.514(8); C(7)-C(1)=1.508(7) Å.

ité de labilisation du ligand organique par rapport au précurseur benzénique. L'hydrogénation 1-4 du sorbate de méthyle, catalysée par le cycloheptatriène chrome tricarbonyle à $100^{15,16}$ est en accord avec cette hypothèse. En effet, il faut élever la température jusqu'à 160° avec le précurseur benzène chrome tricarbonyle pour obtenir un taux d'hydrogénation analogue à celui de la réaction précédente.¹⁶ La transformation du cycle benzénique en cycle heptatriénique se traduit donc par une labilisation facilitée du ligand à six électrons dans des conditions douces et offre par conséquent une voie utile pour la préparation de nouveaux catalyseurs organométalliques.

La réaction d'agrandissement de cycle peut aussi s'avérer une méthode intéressante en chimie organique.

En effet, d'autres dérivés halogénés, par exemple $(Ph)_2CHCl$ (Rdt: 15%) et $CH_2=CH-CH_2Cl$ (ou $CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$, Rdt: 48%) en présence de $Li(iPr)_2$ ouvrent l'accès à des complexes cycloheptatriéniques du même type. Dans ce dernier cas, il est important de souligner qu'il existe très peu d'addition de vinylocarbène sur des dérivés insaturés car des complications liées à un réarrangement intramoléculaire se produisent fréquemment avec ces entités α - β éthyliques.¹⁷

DISCUSSION

Cependant la formation d'entités carbenoïdes dans la première étape de la réaction peut être postulée par analogie avec des réactifs similaires très étudiés en chi-

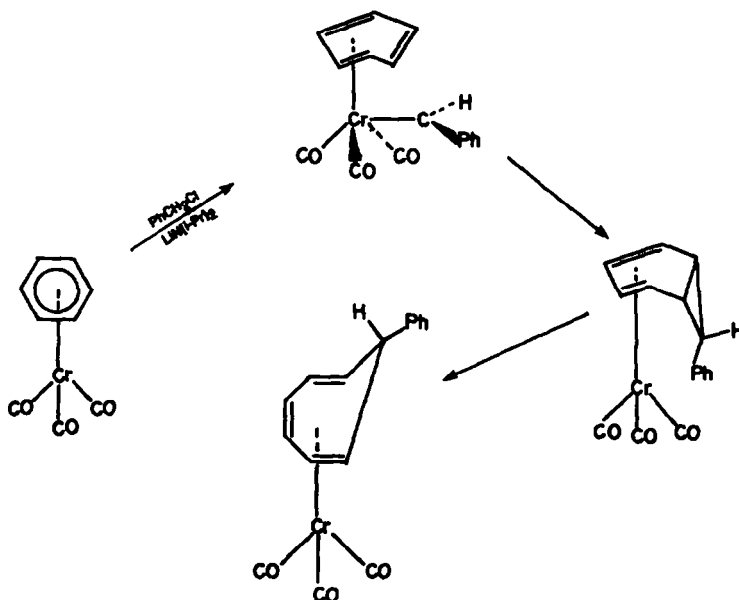


Schéma 3.

mie organique.¹⁴ Ainsi, les deux systèmes $\text{PhCH}(\text{Br})_2$, BuLi et PhCH_2Cl , $\text{LiN}(\text{iPr})_2$ ont déjà été utilisés pour la génération de carbenoïdes, telle que la forme très simplifiée PhCHLiX ($X: \text{Cl}, \text{Br}$). On peut souligner, que dans notre cas, l'emploi du système $\text{PhCH}(\text{Br})_2$, BuLi conduit aussi à l'agrandissement du cycle du complexe **1a** ($R=H$) pour former le cycloheptatriène chrome tricarbonyle **2a** ($R=H$; Rdt: 12%). Ajoutons qu'une réaction similaire effectuée sur le complexe hexadenté $(\text{C}_6\text{D}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ conduit à un dérivé du cycloheptatriène d^6 correspondant bien à l'insertion formelle de l'entité " PhCH " dans le cycle aromatique complexé (T_F 117°C, RMN $\delta\text{H}(7): 2.55$ ppm et $\delta\text{C}_6\text{H}_5: 7.6$ ppm).

Néanmoins un comportement spécifique de ces espèces carbenoïdes en relation avec la nature organométallique du substrat ne doit pas être exclu et pourrait expliquer la stéréochimie endo. Le squelette $(\text{Arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ présente *a priori* divers sites d'attaque pour l'entité carbenoïde: le groupe carbonyle, le cycle aromatique et le métal. Une attaque électrophile sur le ligand carbonyle est peu probable car, bien qu'il existe l'exemple récent d'addition de carbone sur une liaison cobalt-carbonyle,¹⁸ elle apparaît exceptionnelle. Ce groupe est surtout sensible aux attaques nucléophiles ouvrant une voie d'accès bien connue aux complexes carbeniques du chrome.¹⁹

Il en est de même avec le cycle aromatique où il est bien connu que les substitutions nucléophiles sont exaltées par la complexation du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$.²⁰ Par contre, la sensibilité aux attaques électrophiles du noyau complexé par rapport au ligand libre a fait l'objet d'analyses contradictoires.²¹ L'hypothèse d'une augmentation suffisante de la réactivité de l'arène par complexation peut donc être envisagée puisque seul le cycle complexé est transformé en cycloheptatriène sur le biphenyle $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et sur le diphenylméthane $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Cependant la réaction d'agrandissement du cycle du benzène chrome tricarbonyle n'a pu être inhibée en présence d'un excès de cyclohexène (oléfine/complexe/base: 100/1/1). Or l'addition du carbenoïde sur le cyclohexène est une réaction exothermique.³ Une addition directe du carbenoïde sur le cycle aromatique semble donc peu probable.

L'attaque électrophile du carbenoïde sur le métal apparaît ainsi la plus raisonnable. Elle est en accord avec des études effectuées en milieu acide sur ces mêmes complexes. Elles ont mis en évidence une protonation de l'atome de chrome.²² En outre, une augmentation de la basicité du métal, obtenue par substitution d'un groupe carbonyle du complexe $(\text{Arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ par la triphénylphosphine, favorise nettement la réaction de protonation. Une telle influence de la densité électronique sur l'atome de chrome se retrouve aussi dans la réaction d'agrandissement de cycle. Le benzène chrome dicarbonyle triphénylphosphite $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3)$ ²³ est transformé en (7-phényl C_7H_7) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ (T_F : 154°C; IR, CH_2Cl_2 : ν_{CO} : 1970 et 1920 cm^{-1}) avec un rendement de 91% tandis que la réaction d'agrandissement de cycle du complexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}^3$ conduit au (7-phényl C_7H_7) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$ (T_{dec} : 120–124°C; IR, CH_2Cl_2 : ν_{CO} : 1982 et 1940 cm^{-1} , ν_{CS} : 1222 cm^{-1}) avec un rendement de 10%. La substitution de ligand triphénylphosphite, globalement donneur d'électrons, par un groupe thiocarbonyle, plus électroattracteur que le ligand carbonyle, défavorise fortement la réaction.

La migration intramoléculaire endo du carbone, proposée dans le Schéma 3 sur une double liaison libre du

cycle pourrait induire la formation d'un complexe norcaradiène intermédiaire. Ce dérivé se réarrangerait ultérieurement en cycloheptatriène chrome tricarbonyle, le complexe final à 18 électrons formé étant plus stable. On peut signaler à ce propos qu'un tel complexe carbenique a déjà été postulé lors d'un réarrangement intramoléculaire observé en spectroscopie de masse avec les cations dibenzène vanadium.²⁴ Cependant des études ultérieures sont nécessaires pour apporter une confirmation expérimentale au schéma réactionnel proposé.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales

Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler. Les spectres de RMN sont enregistrés sur un spectrographe Varian EM 360 dans le deutérochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour le carbone et l'hydrogène.

Tous les dérivés tricarbonylés²⁵ ainsi que le complexe résultant de l'échange d'un carbonyle par le triphénylphosphite ou le groupe thiocarbonyle, sont synthétisés selon des modes opératoires généraux déjà décrits et sans modifications essentielles.²³

Synthèses de complexes cycloheptatriène chrome tricarbonyle

Les réactions d'agrandissement du cycle aromatique des complexes $(\text{Arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont toutes réalisées selon le même schéma réactionnel et seuls quelques exemples types seront développés. Les autres réactions d'en inspirent largement et ne présentent pas de difficultés supplémentaires. Elles sont toutes effectuées sous atmosphère d'azote.

Préparation du complexe 2a avec le système $\text{LiN}(\text{iPr})_2$, PhCH_2Cl . On ajoute à -70°C , 2.50 g ($2 \cdot 10^{-2}$ M) de chlorure de benzyle à une solution d'isopropylamide de lithium²⁶ ($2.86 \cdot 10^{-3}$ M) dans 20 ml de tétrahydrofurane. On élève alors la température à -40°C puis on additionne 0.5 g ($2.3 \cdot 10^{-3}$ M) de benzène chrome tricarbonyle **1a**. La couleur jaune de la solution devient progressivement rouge pendant que la température du mélange s'accroît progressivement jusqu'à la température ambiante (20°C). Après hydrolyse en milieu acide chlorhydrique (10%), on extrait à l'éther puis évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur plaques de gel de silice (éluant: hexane) et on récupère ainsi 0.6 g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de complexe endo-7 phényl cycloheptatriène chrome tricarbonyle (Rdt: 85%) et quelques traces du produit de départ.

Préparation du complexe 2a avec le système BuLi , $\text{PhCH}(\text{Br})_2$. On additionne (-40°C) 10^{-2} mole de butyllithium en solution dans l'hexane à 2.5 g ($1 \cdot 10^{-2}$ M) de benzal bromure. On ajoute ensuite goutte à goutte et en maintenant la température, 0.5 g ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de benzène chrome tricarbonyle en solution dans le THF. On laisse la solution revenir à température ambiante puis on acidifie avec HCl à 10%. Après extraction à l'éther, évaporation du solvant et purification par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant éther-hexane=1:4), on obtient 0.1 g de complexe cycloheptatriénique **2a** (Rdt: 12%) et on récupère 0.3 g de produit de départ.

Les déplacements chimiques RMN, exprimés en ppm, et les points de fusion du complexe **2a** et des autres dérivés cycloheptatriéniques sont résumés dans les Tableaux 3–5. Tous les complexes (cycloheptatriène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sont rouges et possèdent trois bandes caractéristiques en infra-rouge entre 1860 et 2000 cm^{-1} . L'analyse RMN met en évidence une résonance à 2.3–2.8 ppm pour l'hydrogène en position 7 exo par rapport au trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Elle différencie ainsi nettement l'isomère obtenu avec tous les composés étudiés, de l'autre dérivé possible qui présente un hydrogène en position endo résonant à champ beaucoup plus faible (3.5–4 ppm).¹⁰ L'écart entre les déplacements chimiques des hydrogènes 2.5 d'une part et des hydrogènes 3.4 d'autre part est suffisamment important pour attribuer d'une façon non ambiguë la position du substituant R sur le ligand cycloheptatriène-1,3,5. La séparation du complexe **2R** de son isomère **3R** nécessite parfois plusieurs chromatographies sur plaques de gel de silice (éluant: hexane).

Tableau 3. Déplacements chimiques en RMN, analyses et points de fusion de complexes 7 endo phényl cycloheptatriène 1,3,5 chrome tricarbonyle monosubstitués

R	T _F	RMN (ppm) ou IR, CCl ₂ Cl ₂	Analyses
H	115°	δH_7 : 2,6 (t, 1) ; $\delta_{2,5}$: 5,2 (m, 2) ; δC_6H_5 : 7,7 (m, 5) ; $\delta H_{1,6}$: 3,5 (q, 2) ; $\delta_{3,4}$: 6,2 (m, 2).	Calc. (C ₁₀ H ₁₂ O ₃ Cr) C, 63.98 ; H, 3.95 ; Tr. C, 63.03 ; H, 3.90.
2-C ₂ H ₅	120°	$\delta H_7 + CH_2$: 2,66 (m, 3) ; $\delta H_{3,4}$: 6 (m, 2) ; δC_6H_5 : 7,6 (m, 5) ; $\delta H_{1,6}$: 3,3 (m, 2) ; δH_5 : 5,2 (m, 1) ; δCl_3 : 1,6 (t, 3).	Calc. (C ₁₈ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 65.06 ; H, 4.82 ; Tr. C, 65.10 ; H, 4.89.
3-C ₂ H ₅	117°	$\delta H_7 + Cl_2$: 2,66 (m, 3) ; δCH_3 : 1,45 (t, 3) ; δH_4 : 5,9 (d, 1) ; $\delta H_{1,6}$: 3,3 (m, 2) ; $\delta H_{2,5}$: 5,0 (m, 2) ; δC_6H_5 : 7,7 (m, 5).	Calc. (C ₁₃ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 65.06 ; H, 4.82 ; Tr. C, 65.01 ; H, 5.00.
2-C ₆ H ₅	142°	δH_7 : 2,7 (t, 1) ; δH_5 : 5,2 (m, 1) ; δC_6H_5 : 7,7 (m, 10) ; $\delta H_{1,6}$: 3,8 (m, 2) ; $\delta H_{3,4}$: 6,5 (m, 2).	Calc. (C ₂₂ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 69.47 ; H, 4.21 ; Tr. C, 69.10 ; H, 4.05.
3-C ₆ H ₅	188°	δH_7 : 2,7 (t, 1) ; $\delta H_{2,5}$: 5,3 (m, 2) ; δC_6H_5 : 7,7 (m, 10) ; $\delta H_{1,6}$: 3,4 (m, 2) ; δH_4 : 6,4 (m, 1).	Calc. (C ₂₂ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 69.47 ; H, 4.21 ; Tr. C, 69.15 ; H, 4.23.
2-CH ₂ C ₆ H ₅	136°	δH_7 : 2,5 (m, 1) ; δH_5 : 5 (m, 1) ; δCH_2 : 4,3 (m, 2) ; $\delta H_{1,6}$: 3,3 (m, 2) ; $\delta H_{3,4}$: 6 (d, 2) ; δC_6H_5 : 7,4 (m, 5) et 7,25 (m, 5)	Calc. (C ₂₃ H ₁₈ O ₃ Cr) C, 70.05 ; H, 4.57 ; Tr. C, 70.28 ; H, 4.32.
3-CH ₂ C ₆ H ₅	144°	δH_7 : 2,5 (t, 1) ; $\delta H_{2,5}$: 4,85 (m, 2) ; δCH_2 : 4,1 (d, 2) ; $\delta H_{1,6}$: 3,3 (m, 2) ; δH_4 : 5,8 (d, 1) ; δC_6H_5 : 7,45 (m, 10).	Calc. (C ₂₃ H ₁₈ O ₃ Cr) C, 70.05 ; H, 4.57 ; Tr. C, 70.22 ; H, 4.40.
2-OCH ₃	-	δH_7 : 2,55 (m, 1) ; $\delta H_{3,4}$: 6,2 (m, 2) ; δH_6 : 3,6 (m, 1) ; δH_1 : 3,1 (d, 1) ; δH_5 : 4,83 (m, 1) ; δC_6H_5 : 7,6 (m, 5).	Calc. (C ₁₇ H ₁₄ O ₄ Cr) C, 61.07 ; H, 4.19 ; Tr. C, 61.22 ; H, 4.08.
3-OCH ₃	-	ν_{CO} trépiéd : 2000, 1940 et 1910 cm ⁻¹	Calc. (C ₁₇ H ₁₄ O ₄ Cr) C, 61.07 ; H 4.19 Tr. C, 61.01 ; H, 4.05.
2-N(CH ₃) ₂	huile	ν_{CO} trépiéd : 1990, 1920 et 1890 cm ⁻¹	Calc. (C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ Cr) C, 62.25 H 4.90 ; Tr. C, 62.41 ; H, 4.93.
3-N(CH ₃) ₂	huile	δH_7 : 2,7 (t, 1) ; δCH_3 : 3,1 (s, 6) ; δH_4 : 6,8 (m, 1) ; $\delta H_{1,6}$: 3,2 (m, 2) ; $\delta H_{2,5}$: 5,2 (m, 2) ; δC_6H_5 : 7,6 (m, 5).	Calc. (C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ Cr) C, 62.25 ; H, 4.90 ; Tr. C, 62.25 ; H, 5.00.
3-CH ₂ OH	168° (dec.)	δH_7 : 2,7 (t, 1) ; $\delta H_{2,5}$: 5,2 (m, 1) et 5,6 (s, 1) ; $\delta H_{1,6}$: 3,5 (m, 2) ; δH_4 : 6,4 (m, 1) ; δC_6H_5 : 7,8 (s, 5).	Calc. (C ₁₇ H ₁₄ O ₄ Cr) C, 61.07 ; H, 4.19 ; Tr. C, 61.18 ; H, 4.25.

Tableau 4. Déplacements chimiques en RMN et points de fusion de complexes 7-endo phényl cycloheptatriène 1,3,5 chrome tricarbonyle polysubstitués: (cycloheptatriène)Cr(CO)₃

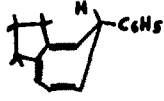

Cycloheptatriène	T _F	RMN	Analyses
2,4 (CH ₃) ₂ , 7-endo C ₆ H ₅ C ₇ H ₅	95°	δCH ₃ : 2,1 (s, 3) et 2,8 (s, 3); δH ₇ : 2,8 (m, 1); δH _{1,6} : 3,4 (m, 2); δC ₆ H ₅ : 7,8 (m, 5); δH ₃ : 5 (m, 1); δH ₅ : 6,1 (m, 1).	Calc. (C ₁₈ H ₁₄ O ₃ Cr) C, 65.4 C, 65.45; H, 4.24; Tr. C, 65.63; H, 4.51.
1,3,5(CH ₃) ₃ , 7-endo C ₆ H ₅ C ₇ H ₄	100°	δCH ₃ : 1,50 (s, 3); 2,13 (s, 3) et 2,7 (s, 3); δH ₇ : 2,4 (m, 1); δH ₆ : 3,27 (m, 1); δH ₂ : 4,8 (s, 1); δH ₄ : 5,9 (s, 1); δC ₆ H ₅ : 7,6 (s, 5).	Calc. (C ₁₉ H ₁₈ O ₃ Cr) C, 65.89; H, 5.20; Tr. C, 65.70; H, 5.16.
1,2,4,5(CH ₃) ₄ , 7-endo C ₆ H ₅ C ₇ H ₃	156°	δCH ₃ : 1,5 (s, 3); 2,16 (d, 6) et 2,6 (s, 3); δH ₆ : 3,4 (d, 1); δH ₃ : 6,2 (s, 1); δC ₆ H ₅ : 7,6 (m, 5).	Calc. (C ₂₀ H ₂₀ O ₃ Cr) C, 66.66; H, 5.55; Tr. C, 66.42; H, 5.50.
	99°	δCH ₂ + δH ₇ + δH _{1,6} : 2-3,7 (m, 9); δH ₄ : 6,4 (m, 1); δH ₅ : 4,9 (m, 1); δC ₆ H ₅ : 7,8 (m, 5).	Calc. (C ₁₉ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 66.28; H, 4.65; Tr. C, 66.54; H, 4.81.

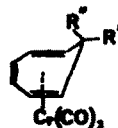
Tableau 5. Déplacement chimique en RMN de complexes 7-substitués cycloheptatriène 1,3,5 chrome tricarbonyle

R'	R''	RMN (ppm)	Analyses
 T _F = 130°C	H	δCH ₃ : 1,95 (s, 3) et 2,40 (s, 3); δH ₇ : 2,60 (t, 1); δH _{2,5} : 5 (m, 2); δC ₆ H ₅ : 6,95 (s, 2) et 7,7 (s, 1); δH _{1,6} : 3,25 (m, 2); δH _{3,4} : 5,95 (m, 2).	Calc. (C ₁₈ H ₁₆ O ₃ Cr) C, 65.06; H, 4.82; Tr. C, 65.14; H, 4.90.
CH ₂ =CH-	H	δH ₇ : 2,3 (m, 1); δH _{3,4} : 6 (m, 2); δH _{1,6} : 3,2 (m, 2); δH _{2,5} et CH ₂ éthylé- niques : 5,1 (m, 4).	Calc. (C ₁₂ H ₁₀ O ₃ Cr) C, 56.69; H, 3.94; Tr. C, 56.90; H, 4.05.
CH ₂ -C(CH ₃)- T _F = 62°C	H	δCH ₃ et H ₇ : 1,93 (m, 4); δH _{3,5} : 6,2 (m, 2); δH _{1,6} : 3,3 (q, 2); δH _{2,5} et CH ₂ éthylé- niques : 5,2 (m, 4).	Calc. (C ₁₃ H ₁₂ O ₃ Cr) C, 58.21; H, 4.48; Tr. C, 58.05; H, 4.60.
C ₆ H ₅ T _F = 128°C	C ₆ H ₅	δH _{1,6} : 4,3 (d, 2); δH _{3,4} : 5,8 (m, 2); δH _{2,5} : 5,3 (m, 2); δC ₆ H ₅ : 7,2 et 7,6 (m, 10).	Calc. (C ₂₂ H ₁₄ O ₃ Cr) C, 69.49; H, 4.26; Tr. C, 69.47; H, 4.21.

Remerciement—Nous remercions Monsieur le Professeur MacGlinchey pour d'utiles discussions.

REFERENCES

- ¹W. Kirmse, *Carbene Chemistry*. Academic Press, New York (1964); M. Jones, Jr. et R. A. Moss, *Carbenes* Vol. 1. Wiley, New York (1973).
- ²Pour l'utilisation en synthèse de bases qui enlèvent sélectivement des protons de substrats contenant des sites plus réactifs lors d'attaques nucléophiles: LiTMP, LiN(t-Bu)₂ etc., voir R. A. Olofson et C. M. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 582 (1973).
- ³R. A. Olofson et C. M. Dougherty, *Ibid.* **95**, 581 (1973).
- ⁴G. L. Closs et L. E. Closs *Ibid.* **83**, 599 (1961); ⁵M. E. Volpin, D. N. Kursanov et V. G. Dulova, *Tetrahedron* **8**, 33 (1960); ⁶J. Mathieu et R. Panico, *Mécanismes réactionnels en chimie organique*, p. 641. Hermann, Paris (1972); ⁷G. L. Closs et R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).
- ⁸Communication préliminaire: G. Simonneaux, G. Jaouen, R. Dabard et M. Louër, *Nouveau J. Chimie* **2**, 203 (1978).
- ⁹G. Jaouen, *The Place of Organic Transition Metals in Organic Syntheses*, Vol. 296, p. 59. New York Academy of Science (1977).
- ¹⁰E. O. Fischer *et al.*, ont déjà signalé une réaction, complètement différente, d'agrandissement de cycle de complexes cyclopentadiényl benzène chrome ou manganèse, avec le système CH₂COCl, AlCl₃ (Rdt: 10%). L'extension de cette réaction



- aux complexes (Arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ a échoué. E. O. Fischer et S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **99**, 2213 (1966).
- ⁶G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *J. C. S. Chem. Comm.* 813 (1975).
- ⁸C. D. Gutsche, G. L. Bachman et R. S. Coffey, *Tetrahedron* **18**, 617 (1962).
- ¹⁰Ces résultats RMN sont en accord avec des travaux antérieurs: P. L. Pauson, G. H. Smith et J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, 1061 (1967).
- ¹¹M. Louër, G. Simonneaux et G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.* **164**, 235 (1979).
- ¹²P. E. Baikie et O. S. Mills, *J. Chem. Soc., A* 2704 (1968).
- ¹³R. E. Davies et A. Tubinsky, *Tetrahedron Letters* 839 (1962).
- ¹⁴B. Rees et P. Coppens, *Acta. Cryst. B* **29**, 2515 (1973).
- ¹⁵E. N. Frankel et R. O. Butterfield, *J. Org. Chem.* **34**, 3930 (1969).
- ¹⁶M. Cafs, E. N. Frankel et A. Rejouan, *Tetrahedron Letters* 1919 (1968).
- ¹⁷H. D. Hartsler, *Carbenes* (Edited by R. A. Moss) Vol. 2, Wiley, New York (1975).
- ¹⁸M. L. Ziegler, K. Weidenhammer et W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 555 (1977).
- ¹⁹H. J. Beck, E. O. Fischer et C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* **C41** (1971).
- ²⁰M. F. Semmelhack et H. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7091 (1974).
- ²¹G. Jaouen et G. Simonneaux, *J. Organometal. Chem.* **61**, C39 (1973); W. R. Jackson et W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. B* 1221 (1969); D. A. Brown et F. J. Hughes, *Inorg. Chim. Acta* 448 (1967).
- ²²D. N. Kursanov, V. N. Setkina, P. V. Petrovskii, V. I. Zdanovich, N. K. Baranetskaya et I. D. Rubin, *J. Organometal. Chem.* **37**, 339 (1972).
- ²³G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* **72**, 377 (1974).
- ²⁴M. F. Rettig, C. D. Stout, A. Klug et P. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5100 (1970).
- ²⁵C. A. L. Mahaffy et P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* (Edited by D. F. Shriver) Vol. 19, p. 159, Wiley, New York (1979).
- ²⁶S. Reffers, H. Wynberg et J. Strating, *Tetrahedron Letters* 3001 (1972).