

INDUCTION D'UN CENTRE CHIRAL BENZYLIQUE SUR LA FORMATION D'UN CENTRE CHIRAL METALLOCENIQUE.
COMPLEXATION D'ALCOOLS BENZYLIQUES PAR LE CHROME HEXACARBONYLE

Jacques BROCARD*, Lydie PELINSKI, Jacques LEBIBI, Madani MAHMOUDI et Lucien MACIEJEWSKI

Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex - France.

(Received in Belgium 25 October 1988)

Summary :

Diastereoselective complexation of ortho alkyl or alkoxy chiral benzylic alcohols is reported. The selectivity is interpreted in terms of electronic and steric effects.

Résumé :

La complexation diastéréosélective d'alcools benzyliques chiraux ortho alkylés ou alkoxylés a été étudiée. La sélectivité s'interprète par les effets électroniques et stériques.

INTRODUCTION :

Les arènes chrome tricarbonyle sont des auxiliaires précieux en synthèse organique. A l'effet électronique du greffon qui active certains sites, s'ajoute un effet stéréochimique qui différencie les deux faces de l'arène. Cette propriété, exploitée par plusieurs auteurs (1-9) permet le contrôle de la stéréosélectivité des réactions benzyliques.

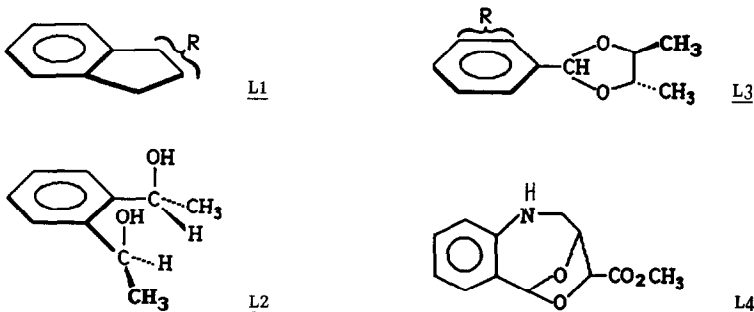
A l'inverse l'influence d'un centre chiral benzylique sur le choix de la face de l'arène qui fixe le métal a été peu étudiée.

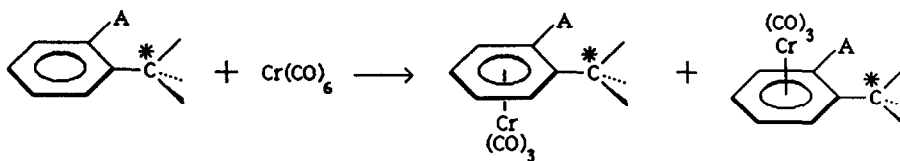
La première étude de la complexation d'un ligand arénique dont les deux faces sont différenciées a été effectuée par JACKSON et Coll. sur des indanes substitués L1 (10) (11).

L'obtention d'un seul stéréoisomère par TIROUFLET ET Coll. (12) dans le cas du ligand L2, où la liaison hydrogène entraîne la chiralité de l'édifice, permettait de prévoir la possibilité d'une diastéréosélectivité lors de la complexation de ligands acycliques chiraux.

SOLLADIE-CAVALLO et Coll. (13) n'ont cependant obtenu qu'une faible induction (20 %) au cours de la complexation de L3 (schéma I).

Plus récemment LEVINE et Coll. (14) ont observé 96 % d'induction au cours de l'introduction de $Cr(CO)_3$ sur le ligand L4.



Schéma I^{a)}

a) Dans tous les schémas de cette publication un seul des deux énantiomères sera représenté.

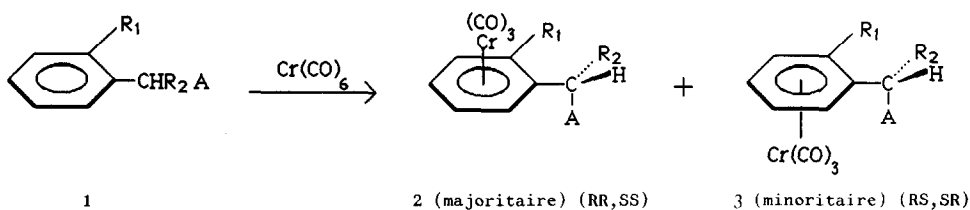
Simultanément à notre première communication (15), UEMURA et Coll. ont publié une synthèse de l'acorénone utilisant l'induction d'un centre benzylique chiral sur la complexation de l'arène orthotriméthyl sililé (16). Récemment ces auteurs ont décrit la complexation diastéréosélective d'acétals benzyliques portant un alcool chiral (17).

Résultats :

Nous rapportons dans le présent article l'étude stéréochimique de la complexation d'alcools benzyliques chiraux (schéma II et tableau 1).

Un éther d'alcool benzylique, une amine benzylique et deux alcools non benzyliques ont également été étudiés (schémas II, et tableau 1).

Les deux diastéréoisomères sont obtenus dans des proportions différentes. Leur configuration relative est déduite des travaux de TIROUFLET et Coll. (1). La réduction de l'orthométhoxy acétophénone chrome tricarbonyle par KBH_4 permet d'établir la correspondance entre le produit majoritaire obtenu en série racémique ($F=85^\circ$) et le produit majoritaire obtenu en série active ($F=70^\circ$). Notre produit minoritaire de complexation de 1g est identique au complexe majoritaire racémique de réduction ($F=85^\circ$). D'autre part la configuration relative (RS-SR) de l'énantiomère majoritaire de réduction ($F=70^\circ$) obtenu en série active a été déterminée par RX (18). La configuration relative (RS-SR) est donc attribuée au complexe 3g et (RR-SS) au complexe majoritaire 2g (tableau 2).



	A	R ₁	R ₂	:	A	R ₁	R ₂
<u>1a</u>	OH	CH ₃	CH ₃	:	<u>1k</u>	OH	CH ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃
<u>1b</u>	OH	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	:	<u>1l</u>	OH	C(CH ₃) ₂ -CN
<u>1c</u>	OH	CH ₃	CH ₂ CN	:	<u>1m</u>	OH	C(CH ₃) ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅
<u>1d</u>	OH	CH ₃	CH ₂ -CO ₂ CH ₃	:	<u>1n</u>	OH	OCH(CH ₃) ₂
<u>1e</u>	OH	CH ₃	CH ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃	:	<u>1o</u>	OH	OCH(CH ₃) ₂
<u>1f</u>	OH	CH ₃	C(CH ₃) ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅	:	<u>1p</u>	O-CH ₃	OCH(CH ₃) ₂
<u>1g</u>	OH	OCH ₃	CH ₃	:	<u>1q</u>	CH ₂ OH	OCH ₃
<u>1h</u>	OH	OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	:	<u>1r</u>	CH ₂ OH	OCH ₃
<u>1i</u>	OH	OCH ₃	CH ₂ -CN	:	<u>1s</u>	NH ₂	OCH ₃
<u>1j</u>	OH	OCH ₃	CH ₂ -CO ₂ CH ₃	:			CH ₃

Schéma II

Tableau 1 : Complexation des alcools, et de l'amine benzyliques, non benzyliques et de l'éther^{a)}

ligand	Rdt ^{b)}	(RR - SS) Fusion	(RS - SR) Fusion	ed.
<u>1a</u>	41 %	<u>2a</u> 74°	<u>3a</u> 86°	70 %
<u>1b</u>	36 %	<u>2b</u> d)	<u>3b</u> d)	78 %
<u>1c</u>	19 % ^{e)}	<u>2c</u> 154°	<u>3c</u> 136°	52 %
<u>1d</u>	80 %	<u>2d</u> 82°	<u>3d</u> 86°	32 %
<u>1e</u>	80 %	<u>2e</u> 76°	<u>3e</u> 109°	6 %
<u>1f</u>	92 %	<u>2f</u>	<u>3f</u>	66 % ^{f)}
<u>1g</u>	45 %	<u>2g</u> 90°	<u>3g</u> 85°	38 %
<u>1h</u>	70 %	<u>2h</u> 76°	<u>3h</u> 77°	86 %
<u>1i</u>	25 % ^{e)}	<u>2i</u> 161°	<u>3i</u> 130°	46 %
<u>1j</u>	30 %	<u>2j</u> 171°	<u>3j</u> 94°	40 %
<u>1k</u>	62 %	<u>2k</u> 102°	<u>3k</u> 174°	34 %
<u>1l</u>	15 % ^{e)}	<u>2l</u> 140°	<u>3l</u>	100 %
<u>1m</u>	52 %	<u>2m</u> 91°	<u>3m</u> 122°	86 %
<u>1n</u>	56 %	<u>2n</u> 76°	<u>3n</u> 84°	44 %
<u>1o</u>	53 %	<u>2o</u> 68°	<u>3o</u> d)	86 %
<u>1p</u>	34 %	<u>2p</u> 108°	<u>3p</u> 95°	38 %
<u>1q</u>	40 %	<u>2q</u> 82°	<u>3q</u> 69°	0 %
<u>1r</u>	38 %	<u>2r</u> 94°	<u>3r</u> d)	16 %
<u>1s</u>	51 % ^{g)}	proportion non déterminée		

- a) Conditions expérimentales : solvants oxyde de butyle - THF dans la proportion 5/1 ; t° = 140° ; temps de réaction : 72 h.
- b) En produits isolés, après séparation des isomères par chromatographie sur colonne, et cristallisés.
- c) Déterminée par HPLC et vérifiée par séparation et cristallisation.
- d) huile.
- e) Arrêt de la complexation au bout de 48 h en raison d'une décomplexation importante.
- f) Isomères non séparés. Proportion HPLC.
- g) 41 % de 4s (voir schéma V) ; 10 % de 2s et une faible quantité d'autres complexes non déterminés.

Tableau 2 : Détermination de la configuration relative des complexes issus de 1g

Complexation de <u>1g</u>	Réduction en série	Réduction en série	Structure RX
	racémique (1)	active (1)	(18)
<u>2g</u> majoritaire	Produit minoritaire	Produit minoritaire	
F = 90°	F = 89°	F = 60°	
<u>3g</u> minoritaire	Produit majoritaire	Produit majoritaire	Alcool complexé
F = 85°	F = 85°	F = 70°	F = 70° (+)
<u>3g</u> minoritaire	Produit majoritaire	Produit majoritaire	(1R) méthoxy 2((S) hydroxy éthyle)
(RS-SR)	(RS-SR)	(RS-SR)	Benzène chrome
<u>2g</u> majoritaire			tricarbonyle
(RR-SS)			

Les résultats reportés dans le tableau 1 montrent l'influence des groupements R_1 et R_2 .

L'encombrement du groupement porté par le noyau (R_1) est peu déterminant. La comparaison des inductions observées pour les ligands ortho méthylés, méthoxylés ou isopropylés portant le même alcool (1a-1g-1n ; 1b-1h-1o ; 1c-1i ; 1d-1j) fait apparaître peu de différence dans une même série, à l'exception de 1a.

Par contre l'influence de l'encombrement du substituant porté par l'alcool (R_2) est beaucoup plus nette. Les meilleurs taux d'induction sont observés lorsque le carbinol porte un groupement isopropyle (1b-1h-1o) ou isobutyrate d'éthyle (1m) ou isobutyronitrile (1l).

L'utilisation de l'éther méthylique 1p de l'alcool 1n donne une induction très légèrement inférieure à celle de cet alcool.

La position relative de l'alcool et de l'arène est déterminante. Le passage d'un alcool à son homologue supérieur provoque une chute de l'induction. Avec 1q, homologue de 1g, la perte d'induction est totale. En passant de 1h à son homologue supérieur 1r l'excès diastéréoisomérique décroît de 86 % à 16 %. L'induction des alcools chiraux non benzyliques redevient importante lorsque la position benzylique est très encombrée (17).

Discussion :

La réaction de complexation peut être conduite cinétiquement (par $CrL_3(CO)_3$) ou thermodynamiquement (par $Cr(CO)_6$ à t° 150°). Elle peut être accompagnée par une réaction d'échange entre une molécule de complexe déjà formée et le ligand encore libre qui conduit également à l'équilibre thermodynamique (schéma III). Cette dernière réaction dépend également des conditions expérimentales. Il convient donc de vérifier la possibilité de cet échange à la température et dans les solvants utilisés.

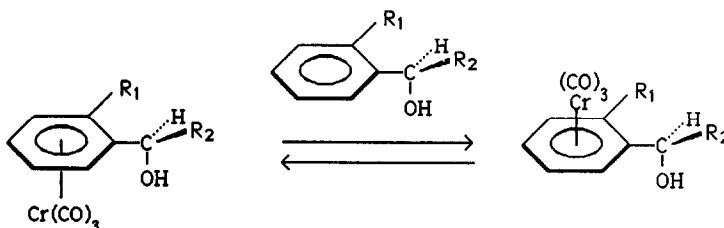


Schéma III

Les réactions d'échange ont donné lieu à de nombreuses études dont il ressort que (10, 11, 19, 20) le greffon $Cr(CO)_3$ change de molécule de benzène vers 140°-180°.

Les conditions expérimentales d'échange entre $Cr(pyridine)_3(CO)_3$ et les ligands indaniques sont effectuées avec un très large excès de ligand et conduisent à des rendements faibles. Elles sont très différentes de celles que nous utilisons pour les complexations. Pour connaître le produit cinétique et son évolution nous avons préféré suivre par HPLC une complexation réalisée dans les conditions habituelles.

La complexation effectuée à la température limite inférieure d'isomérisation (140°) minimise la vitesse d'échange et facilite l'observation du produit cinétique. Les variations du pourcentage de l'isomère (RR-SS) par rapport à l'isomère (RS-SR) au cours de la complexation de 1o et de 1n sont reportées sur la figure 1.

On observe que la proportion de (RR-SS) en début de complexation est fonction de l'encombrement des substituants. La complexation du ligand 1o (courbe I), qui porte les groupements les plus volumineux débute par la formation d'un seul produit cinétique. La proportion de ce composé (RR-SS) décroît ensuite rapidement vers la valeur d'équilibre thermodynamique (93 %) proche de la proportion de départ. Le ligand 1n, moins encombré, se complexe dès le début en un mélange des deux diastéréoisomères. Le rapport mesuré (83/17) est supérieur au rapport thermodynamique qui n'est atteint qu'après 168 h (Courbe II).

La configuration relative (RR-SS) du diastéréoisomère favorisé cinétiquement s'interprète raisonnablement par le mécanisme indiqué sur le schéma IV.

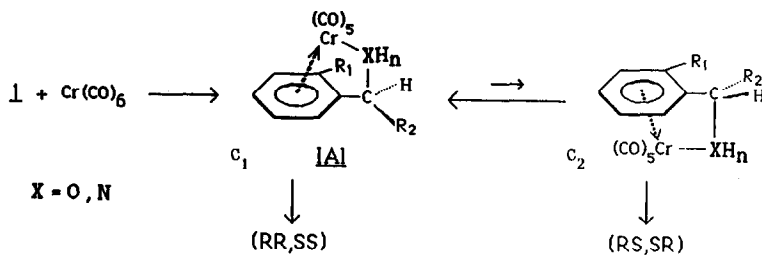


Schéma IV

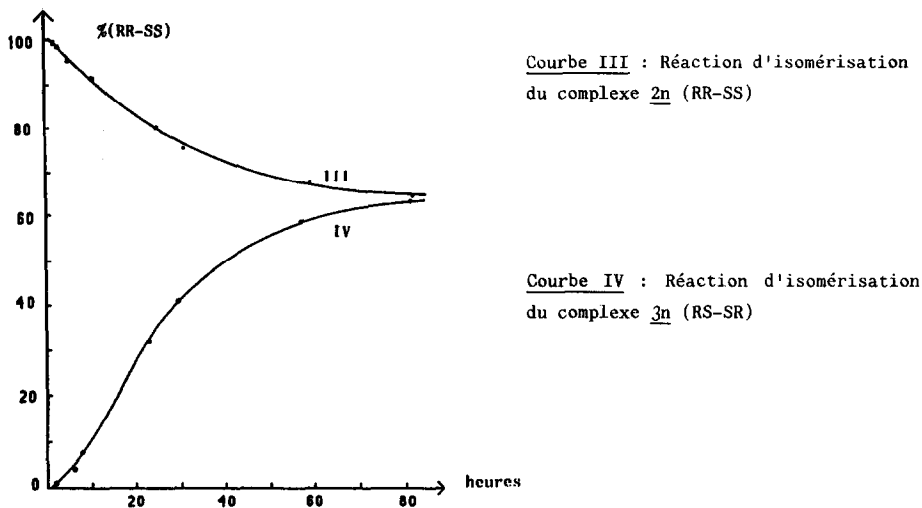
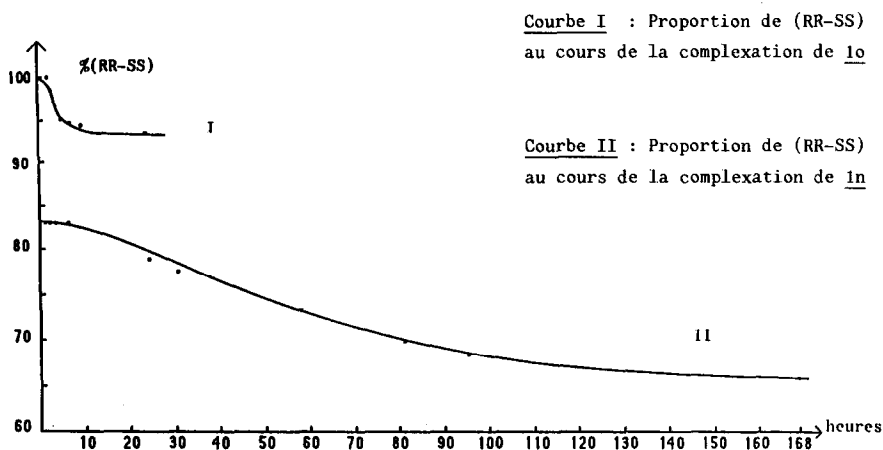


Figure I

Dans ce mécanisme le site de première chélation sur le ligand 1 est l'hétéroatome (22). La substitution d'un ligand CO conduit à l'intermédiaire IA1 (schéma IV). La libre rotation permet à cet intermédiaire de se présenter sous deux conformations C_1 et C_2 où l'assistance de l'arène va accélérer le départ des CO. Le conformère C_1 qui minimise les interactions entre R_1 et R_2 conduit préférentiellement au produit cinétique (RR-SS).

Nous avons montré que la complexation de l'ortho méthoxy phényl-1 éthylamine 1s par $Cr(CO)_6$ conduit principalement au complexe isolable amino chrome pentacarbonyle 4s (41 %).

La complexation préférentielle de 1s sur l'azote ne prouve pas que l'oxygène est le site de première chélation sur les ligands 1 hydroxylés. C'est cependant une hypothèse probable dont la vraisemblance est renforcée par le comportement de 4s. Ce complexe placé seul dans les conditions expérimentales de complexation donne 56 % de 2s et moins de 1 % de 3s (dosage HPLC) (schéma V).

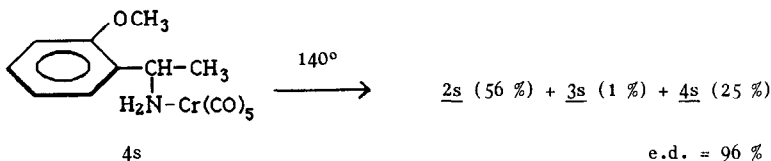


Schéma V

Cette réaction renforce l'hypothèse de l'accès préférentiel au complexe arène chrome tricarbonyle (RR-SS) par l'intermédiaire du complexe IA1.

La réaction d'échange de ligand se superpose à la réaction de complexation et conduit au mélange thermodynamique des deux diastéréoisomères (schéma III). Nous avons donc étudié cette réaction au départ des deux diastéréoisomères. Les variations de la proportion de (RR-SS) et (RS-SR) sont suivies par HPLC (figure I). La même valeur d'équilibre 66 % - 34 % est atteinte par les deux complexes purs en présence de 1n au bout de 80 heures. Ceci confirme la nature thermodynamique de la proportion observée lors de la complexation. On remarquera que le temps d'établissement de cet équilibre est plus long lors de la complexation où la valeur thermodynamique n'est atteinte qu'au bout de 168 h (courbe II).

Conclusion :

La configuration des alcools alkyls benzyliques chiraux influe sur la configuration du centre chiral métalloccénique formé par complexation du substituant aromatique ortho substitué prochiral. L'encombrement du groupement en ortho du noyau aromatique est moins influent que celui du groupement alkyl du carbirol.

Le passage de la fonction alcool du carbone chiral en α de l'aromatique sur le carbone en β diminue l'induction de façon importante.

La proportion du complexe (RR-SS) est plus élevée dans les conditions cinétiques que lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Pour les ligands très encombrés le complexe (RR-SS) est l'unique produit cinétique et le mélange thermodynamique, où ce complexe reste très prédominant, est rapidement atteint. Lorsque le ligand est peu encombré la proportion de (RR-SS) est plus faible dès le départ et l'équilibre thermodynamique est long à s'établir.

Un mécanisme qui débute par une chélation sur l'oxygène de l'alcool suivie du départ de deux CO assisté par le noyau aromatique, explique l'induction. Cette hypothèse est renforcée par l'étude de la complexation d'une amine aromatique qui permet l'isolement d'un complexe amino chrome pentacarbonyle.

PARTIE EXPERIMENTALEGénéralités :

Les complexations sont réalisées sous azote dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à air. On chauffe 72 h à reflux un mélange de 10^{-2} mole de ligand et $1,2 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dissout dans 15 ml d'oxyde de butyle et 3 ml de THF préalablement séchés et distillés. En fin de réaction les cristaux de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en excès qui cristallisent par refroidissement sont filtrés. Après évaporation des solvants les complexes sont purifiés sur colonne de gel de silice 60 MERCK. La proportion relative des deux isomères est déterminée en HPLC et vérifiée par pesée des complexes après séparation. Les résultats diffèrent de moins de 0,3 %.

Les analyses chromatographie liquide haute performance (HPLC) sont effectuées à l'aide d'un appareil VARIAN VISTA 5500.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur BRUKER WP 60. La valeur des déplacements chimiques est donnée en ppm par rapport au TMS. Les abréviations s, d, t, q sept. se réfèrent à des signaux sous forme de singulet, doublet, triplet, quadruplet, septuplet ; m désigne un massif non analysable ou non résolu.

Les spectres infrarouge ont été tirés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1330 IR.

Les points de fusion ont été mesurés au banc chauffant KOFER.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre quadripolaire RIBER 10-10 par introduction directe.

Les microanalyses (CNRS) sont en bon accord avec les formules moléculaires proposées.

(o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHANOL (RR,SS) 2a :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,43 ($\text{C}-\text{CH}_3$, d, $J=6,4$ Hz) ; 1,9 (OCH_3 , s) ; 4,82 (OCH , q, $J=6,4$ Hz) ; 5,1-5,87 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 272 (M^+ , 12,3) ; 216 (M^+-2CO , 1,2) ; 188 (M^+-3CO ; 10,5) ; 136 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{Cr}$; 7,1) ; 121 (26,2) ; 91 (62,3) ; 52 (10).

(o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHANOL (RS,SR) 3a :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,57 (CH_3 , d, $J=6,6$ Hz) ; 1,76 (OH) ; 2,34 (OCH_3 , s) ; 4,79 (OCH , q, $J=6,6$ Hz) ; 5,05-5,66 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 272 (M^+ , 6,1) ; 216 (M^+-2CO , 0,2) ; 188 (M^+-3CO , 6,6) ; 136 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{Cr}$, 2,2) ; 119 (25) ; 97 (20,5) ; 91 (48,2) ; 52 (100). Analyse : calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$: C : 49,71 ; H : 4,17 ; trouvée : C : 50,00 ; H : 4,19.

(o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RR,SS) 2b :

RMN^1H (CDCl_3) : 0,95-1,02 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J_1=6,4$ Hz, $J_2=6,1$ Hz) ; 1,86 (CH , m) ; 1,78 (OH , s) ; 2,18 (OCH_3 , s) ; 4,45 ($\text{OCH}-\text{OH}$, d, $J=4,9$ Hz) ; 5,08-5,8 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 300 (M^+ , 14,4) ; 244 (M^+-2CO , 3,3) ; 216 (M^+-3CO , 23,4) ; 201 (47,3) ; 69 (16,1) ; 52 (100).

(o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RS,SR) 3b :

RMN^1H (CDCl_3) : 0,85-1,13 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J_1=6,5$ Hz, $J_2=6,6$ Hz) ; 2,0 (CH , m) ; 2,18 (OH , d, $J=3$ Hz) ; 2,39 (OCH_3 , s) ; 3,89 ($\text{OCH}-\text{OH}$, dd, $J_1=8,8$ Hz, $J_2=3$ Hz) ; 5-5,55 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$, m).

HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONITRILE (RR,SS) 2c :

RMN^1H ($\text{DMSO } d_6$) : 2,29 (OCH_3 , s) ; 2,9 (CH_2 , d, $J=6$ Hz) ; 3,3 (OH) ; 4,8 (OCH , t, $J=6$ Hz) ; 5,4-6,4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 297 (M^+ , 8) ; 241 (M^+-2CO , 0,5) ; 213 (M^+-3CO , 16,2) ; 161 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{Cr}$, 3,2) ; 121 (35) ; 91 (85,2) ; 77 (44, 8) ; 52 (100). Analyse : Calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{CrNO}_4$: C : 52,53 ; H : 3,73 ; trouvée : C : 52,04 ; H : 3,79.

HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONITRILE (RS,SR) 3c :

RMN^1H (DMSO d_6) : 2,29 (OCH₃, s) ; 2,96 (CH₂, d) ; 4,81 (OCH) ; 5,59-6,3 (C₆H₄-Cr, m). SM (m/e int. rel.) : 297 (M⁺, 7,2) ; 269 (M⁺-CO, 0,4) ; 241 (M⁺-2CO, 1,4) ; 213 (M⁺-3CO, 20) ; 161 (M⁺-3CO-Cr, 13,6) ; 121 (100) ; 91 (94,3) ; 77 (48,5) ; 52 (72,4).

(o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE DE METHYLE (RR,SS) 2d :

RMN^1H (CDCl₃) : 2,2 (OCH₃, s) ; 2,62 (CH₂, d, J=6,8Hz) ; 2,94 (OH) ; 3,75 (OCH₃, s) ; 4,98-5,8 (C₆H₄-Cr + CH). SM (m/e int. rel.) : 330 (M⁺, 0,4) ; 302 (M⁺-CO, 0,3) ; 274 (M⁺-2CO, 3,9) ; 246 (M⁺-3CO, 55,9) ; 194 (M⁺-3CO-Cr, 0,7) ; 176 (13,6) ; 121 (28,7) ; 91 (42,4) ; 69 (32,3) ; 52 (100). Analyse : Calculée pour C₁₄H₁₄CrO₆ : C : 50,91 ; H : 4,27 ; trouvée : C : 51,48 ; H : 4,35.

HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE DE METHYLE (RS,SR) 3d :

RMN^1H (CDCl₃) : 2,32 (OCH₃, s) ; 2,84 (CH₂, d, J=6,2Hz) ; 3,51 (OH, d, J=3,6Hz) ; 3,79 (OCH₃, s) ; 5,04-5,67 (C₆H₄Cr + CH). SM (m/e int. rel.) : 330 (M⁺, 14,6) ; 302 (M⁺-CO, 1,5) ; 274 (M⁺-2CO, 2,1) ; 246 (M⁺-3CO, 18) ; 194 (M⁺-3CO-Cr, 0,4) ; 176 (26,4) ; 121 (52,5) ; 91 (67,5) ; 52 (100). Analyse : Calculée : voir 2d ; trouvée : C : 51,02 ; H : 4,28.

HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE DE TERBUTYLE (RR,SS) 2e :

RMN^1H (CDCl₃) : 1,47 (C(CH₃)₃, s) ; 2,2 (OCH₃, s) ; 2,52 (CH₂, d, J=6,9Hz) ; 4,66-5,79 (C₆H₄Cr, O-CH). SM (m/e int. rel.) : 372 (M⁺, 5,4) ; 316 (M⁺-2CO, 4) ; 288 (M⁺-3CO, 32,9) ; 232 (64,3) ; 170 (60,8) ; 121 (50,3) ; 91 (30,2) ; 57 (59,3) ; 52 (100). Analyse : calculée pour C₁₇H₂₀CrO₆ : C : 54,84 ; H : 5,41 ; trouvée : C : 54,64 ; H : 5,46.

HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE DE TERBUTYLE (RS,SR) 3e :

RMN^1H (CDCl₃) : 1,5 (C(CH₃)₃, s) ; 2,32 (OCH₃, s) ; 2,72 (CH₂, d, J=6,2Hz) ; 3,07 (OH) ; 4,84-5,65 (C₆H₄Cr, O-CH). SM (m/e int. rel.) : 372 (M⁺, 4,5) ; 316 (M⁺-2CO, 1,2) ; 288 (M⁺-3CO, 17,1) ; 232 (33,1) ; 170 (35,9) ; 57 (35,9) ; 52 (100). Analyse : calculée : voir 2e ; trouvée : C : 55,08 ; H : 5,60.

DIMETHYL-2,2 HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE D'ETHYLE (RR-SS) 2f :

(soustraction du spectre de 3f du spectre du mélange 2f + 3f)

RMN^1H (CDCl₃) : 1,14-1,23 (2CH₃, 2s) ; 1,28 (CH₃, t, J=7,2Hz) ; 2,26 (OCH₃, s) ; 3,02 (OH, d, J=4,5Hz) ; 4,20 (CH₂, q, J=7,2 Hz) ; 4,92 (O-CH, d, J=4,5Hz) ; 5,02-5,81 (C₆H₄Cr, m).

DIMETHYL-2,2 HYDROXY-3 (o-METHYLPHENYL CHROME TRICARBONYL)-3 PROPIONATE D'ETHYLE (RS-SR) 3f :

Obtenu par isomérisation du mélange 2f + 3f en milieu acide (15).

RMN^1H (CDCl₃) : 1,29-1,31 (2CH₃, 2s) ; 1,29 (CH₃, t, J=7,2Hz) ; 2,43 (OCH₃, s) ; 2,95 (OH, d, J=5,6Hz) ; 4,20 (CH₂, q, J=7,2Hz) ; 4,59 (O-CH, d, J=5,6Hz) ; 5,03-5,56 (C₆H₄Cr, m). SM (m/e int. rel.) mélange 2f et 3f : 372 (M⁺, 2,7) ; 316 (M⁺-2CO, 0,8) ; 288 (M⁺-3CO, 23,3) ; 120 (51,6) ; 119 (100) ; 91 (97,7) ; 52 (67,4).

(o-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-1 ETHANOL (RR,SS) 2g :

RMN^1H (CDCl₃) : 1,42 (CH₃, d, J=6,4Hz) ; 1,83 (OH, d, J=3Hz) ; 3,75 (OCH₃, s) ; 4,85-5,93 (C₆H₄Cr + O-CH, m). SM (m/e int. rel.) : 288 (M⁺, 20,2) ; 232 (M⁺-2CO, 6,6) ; 204 (M⁺-3CO, 22,7) ; 176

(49,0) ; 135 (37,4) ; 77 (35,0) ; 52 (100).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHANOL (RS,SR) 3g :

RMN¹H (CDCl₃) : 1,53 (CH₃, d, J=6,9Hz) ; 2,44 (OH) ; 3,08 (OCH₃, s) ; 4,77-5,86 (C₆H₄Cr, OCH). SM (m/e int. rel.) : 288 (M⁺, 1,7) ; 232 (M⁺-2CO, 0,4) ; 204 (M⁺-3CO, 2,2) ; 97 (30,3) ; 91 (20,4) ; 77 (27,9) ; 52 (100).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RR,SS) 2h :

IR (CCl₄) : ν OH 3620, 3564 cm⁻¹ ; ν CO 1975, 1905 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃) : 0,98-0,95 (C(CH₃)₂, 2d, J₁=6,9Hz, J₂=6,6Hz) ; 1,85 (-CH, m) ; 3,75 (OCH₃, s) ; 4,69 (O-CH, dd, J₁=4,8Hz, J₂=3Hz) ; 4,84-5,92 (C₆H₄Cr, m). SM (m/e int. rel.) : 316 (M⁺, 7,2) ; 260 (M⁺-2CO, 4,8) ; 232 (M⁺-3CO, 15) ; 217 (15) ; 190 (40,2) ; 121 (28,6) ; 91 (29,4) ; 77 (19) ; 52 (100). Analyse : calculée pour C₁₅H₁₆CrO₅ : C : 53,16 ; H : 5,06 ; trouvée : C : 53,28 ; H : 5,12.

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RS,SR) 3h :

IR (CCl₄) : ν OH 3590, 3565 cm⁻¹ ; ν CO 1974, 1902 cm⁻¹. RMN¹H (CDCl₃) : 0,90-1,11 (C(CH₃)₂, 2d, J₁=6,4Hz, J₂=6,6Hz) ; 2,02 (-CH, sept., J=6,5Hz) ; 3,80 (OCH₃, s) ; 3,88 (OCH-OH, d, J=6Hz) ; 4,8-5,6 (C₆H₄Cr, m). SM (m/e int. rel.) : 316 (M⁺, 7,5) ; 260 (M⁺-2CO, 4,9) ; 232 (M⁺-3CO, 17,9) ; 190 (44,6) ; 121 (35,4) ; 91 (37,2) ; 77 (24,4) ; 52 (100).

HYDROXY-3 (*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONITRILE (RR,SS) 2i :

RMN¹H (CDCl₃) : 2,77 (CH₂-CN, partie AB d'un ABX) ; 3,78 (OOCH₃, s) ; 6,08-4,64 (C₆H₄-Cr + OCH, m). SM (m/e int. rel.) : 313 (M⁺, 7,8) ; 257 (M⁺-2CO, 1) ; 229 (M⁺-3CO, 2,8) ; 177 (M⁺-3CO-Cr, 5,4) ; 137 (56,1) ; 119 (29,9) ; 167 (88,1) ; 91 (59,9) ; 52 (100). Analyse : calculée pour C₁₃H₁₁CrNO₅ : C : 49,85 ; H : 3,54 ; trouvée : C : 49,33 ; H : 3,55.

HYDROXY-3 (*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONITRILE (RS,SR) 3i :

RMN¹H (CDCl₃) : 2,85 (CH₂-CN, partie AB d'un ABX) ; 3,82 (OOCH₃, s) ; 4,64-5,96 (C₆H₄Cr + O-CH, m). SM (m/e int. rel.) : 313 (M⁺, 10,1) ; 257 (M⁺-2CO, 7,9) ; 229 (M⁺-3CO, 51,9) ; 177 (M⁺-3CO-Cr, 14,8) ; 137 (100) ; 119 (40,4) ; 107 (81,6) ; 52 (73,8). Analyse : calculée : voir 2i ; trouvée : C : 48,62 ; H : 3,52.

HYDROXY-3 (*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONATE DE METHYLE (RR,SS) 2j :

RMN¹H (CDCl₃) : 2,0 (CH₂, d) ; 2,92 (OH, d, J=4Hz) ; 3,74 (CO₂CH₃, s) ; 3,77 (OOCH₃, s) ; 4,83-5,94 (C₆H₄Cr + O-CH). SM (m/e int. rel.) : 346 (M⁺, 1,6) ; 290 (M⁺-2CO, 3,5) ; 262 (M⁺-3CO, 20,1) ; 210 (M⁺-3CO-Cr ; 18,5) ; 161 (32,1) ; 137 (98) ; 115 (47) ; 107 (75,3) ; 91 (77,5) ; 74 (100) ; 59 (99,3) ; 52 (31,9). Analyse : calculée pour C₁₀H₁₄CrO₄ : C : 48,56 ; H : 4,07 ; trouvée : C : 48,00 ; H : 4,09.

HYDROXY-3 (*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONATE DE METHYLE (RS,SR) 3j :

RMN¹H (CDCl₃) : 2,83 (CH₂, d, J=6,2Hz) ; 3,8 (2 OCH₃, s) ; 3,19-6 (C₆H₄-Cr + OCH, m). SM (m/e int. rel.) : 346 (M⁺, 0,7) ; 290 (M⁺-2CO ; 0,7) ; 262 (M⁺-3CO ; 6,8) ; 210 (M⁺-3CO-Cr ; 0,7) ; 137 (100) ; 107 (67,7) ; 91 (36,8) ; 52 (13,1).

HYDROXY-3 (*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONATE DE TERBUTYLE (RR,SS) 2k :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,47 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, s) ; 2,56 (CH_2 , partie AB d'un ABX) ; 3,11 (OH, d, $J=3,8\text{Hz}$) ; 3,77 (OCH_3 , s) ; 4,82-5,95 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr} + \text{O-CH-}$), SM (m/e int. rel.) : 388 (M^+ , 1,6) ; 322 (M^+-2CO , 4,1) ; 304 (M^+-3CO , 15,4) ; 252 ($\text{M}^+-3\text{CO-Cr}$, 1,9) ; 186 (38) ; 137 (100) ; 107 (49,6) ; 91 (30,9) ; 77 (25,4) ; 52 (92,1). Analyse : calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{CrO}_7$: C : 52,5 ; H : 5,19 ; trouvée : C : 52,51 ; H : 5,29C.

HYDROXY-3 (o-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONATE DE TERBUTYLE (RS,SR) 3k :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, s) ; 2,69 (CH_2 , partie AB d'un ABX) ; 3,8 (OCH_3 , s) ; 4,7-5,98 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr} + \text{OCH}$, m). SM (m/e int. rel.) : 388 (M^+ , 0,7) ; 332 (M^+-2CO , 2,4) ; 304 (M^+-3CO , 10,5) ; 252 ($\text{M}^+-3\text{CO-Cr}$, 1,4) ; 186 (43,9) ; 137 (86,4) ; 107 (68,9) ; 91 (95,7) ; 57 (100) ; 52 (94,1).

DIMETHYL-2,2 HYDROXY-3 (o-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONITRILE (RR,SS) 2l :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,31 ; 1,54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 2s) ; 2,0 (OH, d, $J=3\text{Hz}$) ; 3,76 (OCH_3 , s) ; 4,77 (O-CH, d, $J=3\text{Hz}$) ; 4,9-6,16 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 341 (M^+ , 8,6) ; 285 (M^+-2CO , 1,6) ; 257 (M^+-3CO , 40,3) ; 205 ($\text{M}^+-3\text{CO-Cr}$, 0,4) ; 137 (47) ; 107 (50,4) ; 91 (31,5) ; 77 (44,7) ; 52 (100).

DIMETHYL-2,2 HYDROXY-3 (o-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-3 PROPIONATE D'ETHYLE (RR,SS) 2m et (RS,SR) 3m :

RMN^1H (AM 400) et SM voir (9). 2m Analyse : calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{CrO}_7$: C : 52,58 ; H : 5,19 ; trouvée : C : 52,02 ; H : 5,14. 3m Analyse : calculée : voir 2m ; trouvée : C : 52,72 ; H : 5,19.

(o-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHANOL (RR,SS) 2n :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,39 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, d, $J=6\text{Hz}$) ; 1,46 (OH-C-CH₃, d, $J=6,2\text{Hz}$) ; 1,86 (OH, d, $J=3,4\text{Hz}$) ; 4,38 (O-CH, sept., $J=6\text{Hz}$) ; 4,80-5,07 (O-CH-C, m) ; 4,8-5,94 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 316 (M^+ , 10,3) ; 260 (M^+-2CO , 5,0) ; 232 (M^+-3CO , 13,4) ; 172 (80,9) ; 145 (14,5) ; 120 (100) ; 91 (41,2) ; 52 (89,6). Analyse : calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$: C : 53,16 ; H : 5,09 ; trouvée : C : 52,93 ; H : 5,09.

(o-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHANOL (RS,SR) 3n :

RMN^1H (CDCl_3) : 1,40-1,44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J_1=6\text{Hz}$, $J_2=6,2\text{Hz}$) ; 1,52 (HO-C-CH₃, d, $J=6,6\text{Hz}$) ; 2,49 (OH, d, $J=3,3\text{Hz}$) ; 4,40 (O-CH, sept., $J=6\text{Hz}$) ; 4,74-5,06 (O-CH, m) ; 4,74-5,85 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 316 (M^+ , 4,4) ; 260 (M^+-2CO , 1,3) ; 232 (M^+-3CO , 4,3) ; 172 (22) ; 120 (100) ; 107 (24) ; 91 (25,7) ; 52 (21,2). Analyse : calculée : voir 2n ; trouvée : C : 52,02 ; H : 5,09.

(o-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RR,SS) 2o :

RMN^1H (CDCl_3) : 0,97 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, d, $J=6,5\text{Hz}$) ; 1,32 ; 1,42 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J=6\text{Hz}$) ; 1,61 (OH, d, $J=3\text{Hz}$) ; 1,84 (-C-CH, m) ; 4,32 ; 4,42 (O-CH, 2q, $J=6\text{Hz}$) ; 4,7 (O-CH-OH, dd, $J_1=6\text{Hz}$, $J_2=3\text{Hz}$) ; 4,92-5,9 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$, m). SM (m/e int. rel.) : 344 (M^+ , 12,5) ; 288 (M^+-2CO , 7,9) ; 260 (M^+-3CO , 31,8) ; 208 ($\text{M}^+-3\text{CO-Cr}$, 1,2) ; 123 (64,6) ; 107 (47,8) ; 69 (25,4) ; 52 (100).

(o-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ISOBUTANOL (RS,SR) 3o :

RMN^1H (CDCl_3) (D_2O) : 0,90 ; 1,09 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J_1=6,7\text{Hz}$) ; 1,35 ; 1,44 ($\text{O-C}(\text{CH}_3)_2$, 2d, $J_1=5,3\text{Hz}$, $J_2=5,7\text{Hz}$) ; 1,99 (C-CH, sept., $J=6,7\text{Hz}$) ; 3,84 (O-CH-OH, d, 6,7Hz) ; 4,26-4,56 (O-CH, m).

(o-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYLE)-1 ETHYL METHYL ETHER (RR,SS) 2p :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,34 ; 1,38 ; 1,52 ($3CH_3$, 3d, $J=6Hz$) ; 3,58 (OCH_3 , s) ; 4,16-4,57 ($O-CH + OCH$, m) ; 4,8-5,9 (C_6H_4Cr , m). SM (m/e int. rel.) : 330 (M^+ , 5,8) ; 274 (M^+-2CO , 3,3) ; 246 (M^+-3CO , 14,5) ; 194 ($M^+-3CO-Cr$, 12,1) 120 (100) ; 91 (32) ; 52 (42).

(*o*-ISOPROPYLOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-1 ETHYL METHYL ETHER (RS,SR) 3p :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,35 ; 1,43 ; 1,50 ($3CH_3$, 3d, $J=6Hz$) ; 3,32 (OCH_3 , s) ; 4,40 (OCH , sept., $J=6Hz$) ; 4,54 (OCH , q, $J=6Hz$) ; 4,8-5,95 (C_6H_4Cr , m). SM (m/e int. rel.) : 330 (M^+ , 12,5) ; 274 (M^+-2CO , 6,3) ; 246 (M^+-3CO , 22,2) ; 194 ($M^+-3CO-Cr$, 2,4) ; 172 (68) ; 120 (30) ; 52 (100).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-2 PROPANOL-1 (RR,SS) 2q :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,27 (CH_3 , d, $J=6,9Hz$) 1,92 (OH, t, $J=5Hz$) ; 3,12 (OCH , m) ; 3,75 ($-O-CH_3$, s) ; 3,7-3,9 (CH_2-OH , m) ; 4,86-5,47 (C_6H_4Cr , m). SM (m/e int. rel.) : 302 (M^+ , 1,3) ; 218 (M^+-3CO , 11,8) ; 166 ($M^+-3CO-Cr$, 13,4) ; 1345 (100) ; 105 (60) ; 103 (24) ; 91 (46) ; 79 (24) ; 77 (34) ; 65 (11,4) ; 52 (38).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-2 PROPANOL (RS,SR) 3q :

RMN^1H ($CDCl_3$) (D_2O) : 1,28 (CH_3 , d, $J=6,7Hz$) ; 3,28 (OCH , m) ; 3,67 (CH_2O , d, $J=6Hz$) ; 3,74 (OCH_3 , s) ; 4,81-5,63 (C_6H_4Cr , m). SM (m/e int. rel.) : 302 (M^+ , 1,3) ; 218 (M^+-3CO , 11,8) ; 166 ($M^+-3CO-Cr$, 13,4) ; 1345 (100) ; 105 (60) ; 103 (24) ; 91 (46) ; 79 (24) ; 77 (34) ; 65 (11,4) ; 52 (38).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-2 METHYL-3 BUTANOL-1 (RR,SS) 2r :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 0,90 ; 1,20 ($2CH_3$, 2d, $J_1=6Hz$; $J_2=7Hz$) ; 1,87-2,45 ($CH-(CH_3)_2$; $O-CH$, m) ; 3,8 (OCH_3 , s) ; 3,87-4,15 (CH_2-O , m) .

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-2 METHYL-3 BUTANOL-1 (RS,SR) 3r :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 0,92-1,10 ($(CH_3)_2$, 2d, $J_1=6,2Hz$, $J_2=7Hz$) ; 1,80-2,55 ($CH(CH_3)_2$; $O-CH$, m) ; 3,75 (CH_3-O , s) ; 3,93 ($-CH_2-O$, d, $J=4,7Hz$) ; 4,74-5,71 (C_6H_4-Cr , m).

(*o*-METHOXYPHENYL)-1 ETHYLAMINO CHROME PENTACARBONYL 4s :

$F = 96^\circ C$. RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,53 (CH_3 , d, $J=6,2Hz$) ; 3,78 ($-CH-N$, q, $J=6,7Hz$) ; 3,92 (OCH_3 , s) ; 6,86-7,47 (C_6H_4 , m). SM (m/e int. rel.) : 343 (M^+ , 0,9) ; 287 (M^+-2CO , 0,6) ; 259 (M^+-3CO , 1,5) ; 231 (M^+-4CO , 6,8) ; 203 (M^+-5CO , 29,1) ; 151 ($M^+-5CO-Cr$, 3,7) ; 136 (100) ; 107 (20,9) ; 52 (32,6).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-1 ETHYL AMINE (RR,SS) 2s :

$F = 146-148^\circ C$. RMN^1H ($CDCl_3$) (D_2O) : 1,29 (CH_3 , d, $J=6,2Hz$) ; 3,7 (OCH_3 , s) ; 4,29 ($O-CH-$, q, $J=6,2Hz$) ; 4,95-6,04 (C_6H_4-Cr , m). SM (m/e int. rel.) : 287 (M^+ , 7,9) ; 259 (M^+-CO , 4) ; 231 (M^+-2CO , 8,9) ; 203 (M^+-3CO , 29) ; 163 (38,3) ; 151 ($M^+-3CO-Cr$, 2,31) ; 136 (39,1) ; 119 (85,2) ; 91 (100) ; 52 (70,5).

(*o*-METHOXYPHENYL CHROME TRICARBONYL)-1 ETHYLAMINE (RS-SR) 3s :

RMN^1H ($CDCl_3$) : 1,55 (CH_3 , d, $J=6,2Hz$) ; 3,7 (NH_2) ; 3,89 (OCH_3 , s) ; 4,83-5,68 ($C_6H_4-Cr + O-CH$, m). SM (m/e int. rel.) : 287 (M^+ , 2,5) ; 259 (M^+-CO , 1,4) ; 231 (M^+-2CO , 2,7) ; 203 (M^+-3CO , 11) ; 151 ($M^+-3CO-Cr$, 3,8) ; 136 (100) ; 121 (27,1) ; 52 (40,8).

Bibliographie :

- (1) J. BESANCON et J. TIROUFLET, Bull. Soc. Chim.Fr., 1969, 3, 861.
- (2) A. MEYER et R. DABARD, J. Organomet. Chem., 1972, 36, C38.
- (3) J. BESANCON, J. TIROUFLET, A. CARD et Y. DUSAUSOY, J. Organomet. Chem., 1973, 59, 267.
- (4) A. SOLLADIE-CAVALLO et J. SUFFERT, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 1897.
- (5) A. SOLLADIE-CAVALLO, D. FARKHANI, S. FRITZ, T. LAZRAC et J. SUFFERT, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 4117.
- (6) A. SOLLADIE-CAVALLO, G. LAPITAJIS, P. BUCHERT, A. KLEIN, S. COLONNA et A. MANFREDI, J. Organomet. Chem., 1987, 357.
- (7) A. SOLLADIE-CAVALLO, A.C. DREYFUS, F. SANCH et A. KLEIN, Chem. Lett., 1987, 1583.
- (8) C. BALDOLI, P. Del BURRERO, E. LICANDRO, S. MAIORANA et A. PAPAGNI, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, 762.
- (9) J. BROCARD, L. PELINSKI et J. LEBIBI, J. Organomet. Chem., 1987, 337, C47.
- (10) D. GRACEY, H. HENBEST, W. JACKSON et C. Mc MULLEN, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1965, 566.
- (11) D. GRACEY, W. JACKSON, C. Mc MULLEN et N. THOMPSON, J. Chem. Soc., (B), 1969, 1197.
- (12) J. BESANCON, S. TOP, J. TIROUFLET et B. GAUTHERON, J. Organomet. Chem., 1975, 94, 35.
- (13) A. SOLLADIE-CAVALLO, G. SOLLADIE, E. TSAMO, J. Org. Chem., 1979, 44, 4189.
- (14) K. STEWART, S. LEVINE et J. BORDNER, J. Org. Chem., 1984, 49, 4082.
- (15) J. BROCARD, J. LEBIBI, L. PELINSKI et M. MAMOUDI, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 6326.
- (16) M. UEMURA, T. KOBAYASHI, T. MINAMI et Y. HAYASHI, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 2479.
- (17) M. UEMURA, T. MINAMI et Y. HAYASHI, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 5277.
- (18) Y. DUSAUSOY, J. PROTAS, J. BESANCON et J. TIROUFLET, Acta Crystallogr., Sect. B., 1972, B28, 3183.
- (19) Référence récentes : T. TRAYLOR, K. STEWART et M. GOLDBERG, Organometallics, 1986, 5, 2062 ; T. TRAYLOR et M. GOLDBERG, Organometallics, 1987, 6, 2413.
- (20) W. STROHMEIER et H. MITTNACHT, Chem. Ber., 1960, 93, 2085 ; W. STROHMEIER et H. MITTNACHT, Z. Phys. Chem., 1961, 29, 339 ; Ibid, 1962, 82 ; W. STROHMEIER et E. STARICCO, Ibid, 1963, 38, 315.
- (21) D. GRACEY, W. JACKSON, W. JENNINGS et T. MITCHELL, J. Chem. Soc., (B), 1969, 1204.
- (22) Une coordination transitoire de ce type explique la stéréochimie de la cyclopropanation des cyclohexenols : J. CHAN et B. RICKBORN, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6406 ; J. STAROSCIC et B. RICKBORN, J. Org. Chem., 1972, 37, 738.
- (23) W. JACKSON et C. Mc MULLEN, J. Chem. Soc., 1965, 1170.