

Journal of Organometallic Chemistry, 353 (1988) 53–64
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Substitution nucleophile aromatique *cine* en serie arenetricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch^{*}, Eric Rose, Assia Semra,

Laboratoire de Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie, UA 408, Tour 45, 4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 (France)

Yves Jeannin et Francis Robert

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université Pierre et Marie Curie, UA 419, 4 Place Jussieu
75252 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 2 mars 1988)

Abstract

2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithiane reacts with *p*-chlorotoluenetricarbonylchromium to give, after treatment with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, the sole cyclohexadiene isomer 1-methyl-4-chloro-5(2'-phenyl-1',3'-dithiane)-1,3-cyclohexadiene, which was characterized by X-ray crystallography.

Résumé

L'action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur le *para*-chlorotoluénetricarbonylchrome suivie d'un traitement à $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, fournit majoritairement le méthyl-1, chloro-4 (phényl-2', (1',3')-dithiane-2')-yl-5 cyclohexadiène-1,3 (**2a**), non contaminé par d'autres isomères et caractérisé par sa structure radiocristallographique.

Introduction

L'action d'un nucléophile sur un halogénobenzénetricarbonylchrome conduit au produit résultant de l'addition *ipso* de ce nucléophile sur le carbone portant l'halogénure [1] (éq. 1). Lorsque le milieu réactionnel est traité en milieu acide, nous avons rapporté récemment dans une communication préliminaire qu'une substitution nucléophile aromatique $S_N\text{Ar}$ *cine* [2 *] pouvait avoir lieu.

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

Dans le cas de la S_NAr *cine*, nous avons montré que le lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 réagit sur le *para*-chlorobenzènetricarbonylchrome (1) pour donner après traitement à l'acide trifluoroacétique le méthyl-1 chloro-4 (phényl-2', (1',3') dithiane-2')-yl-5 cyclohexadiène-1,3 (2a) (Rdt. 70%) et le complexe 3 (Schéma 1) (Rdt. 18%). L'objet de cet article consiste à décrire l'étude de ce cyclohexadiène en solution par RMN 1H et sa structure radiocristallographique pour prouver définitivement la régiosélectivité de l'addition du nucléophile sur le *para*-chlorotoluènetricarbonylchrome.

Etude du cyclohexadiène 2a en solution par RMN 1H

Le spectre RMN 1H à 90 MHz du cyclohexadiène 2a indique que les protons diéniques H(2) et H(3) et les protons du groupe méthyle en C(1) résonnent sous forme de signaux complexes (Fig. 1a). Un découplage sélectif par irradiation du méthyle met en évidence un couplage entre les deux protons diéniques et le groupe méthyle: les résonances correspondant aux protons H(2) et H(3) se simplifient respectivement en un doublet et un doublet de doublet (Fig. 1b).

Lorsque la réaction (Schéma 1) est effectuée avec de l'acide trifluoroacétique deutérié, le cyclohexadiène 2b est obtenu. La comparaison de son spectre RMN 1H avec celui de 2a indique que les protons H(2) et H(3) sont également couplés avec le proton H(6 $_{\beta}$) * (Fig. 1c, d). Les constantes de couplage des protons diéniques sont les suivantes: $J_{2,3}$ 5.8; $J_{2,Me}$ 1.6; $J_{3,Me}$ 0.5; $J_{2,6\beta}$ 2.4 et $J_{3,6\beta}$ 0.7 Hz. Ces données indiquent clairement qu'il s'agit d'un cyclohexadiène trisubstitué avec un groupe méthyle en C(1) un chlore en C(4) et un système diénique en 1,3. Par contre, rien ne permet de déterminer si le nucléophile se trouve en position C(5) ou C(6). C'est pourquoi une étude radiocristallographique ** a été entreprise afin de prouver définitivement que le nucléophile s'additionne en position *ortho* et non *méta* par rapport au chlore.

Etude radiocristallographique du cyclohexadiène 2a (Fig. 2)

La numérotation des atomes de carbone du cycle du composé 2a est la même que celle utilisée dans le paragraphe précédent. La numérotation des autres atomes, les distances et les angles de valence du composé 2a sont rassemblés aux Tableaux 1 à 4.

Données cristallographiques. $C_{17}H_{19}ClS_2$, $M = 323$, monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$, paramètres réticulaires a 17,122(5), b 10,035(5), c 18,969(7) Å, β 98.05(3)°, V 3227 Å³ avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD4 utilisant la longueur d'onde K_{α} du molybdène (monochromateur de graphite) avec un balayage en $\theta-2\theta$ jusqu'à une valeur maximum de l'angle de Bragg de $2\theta_{max}$ 40°. Pour les 4849 réflexions indépendantes, 2943 avec $I > 3(I)$ ont été considérées

* L'indice β indique qu'il s'agit du proton *trans* par rapport au groupe $\overline{C(C_6H_5)S(CH_2)_3S}$. Il a été montré que le nucléophile et le deutérium sont *trans* l'un par rapport à l'autre [4].

** Une structure radiocristallographique d'un cyclohexadiène obtenu par action d'un nucléophile puis d'un électrophile sur le diméthoxy-1,4 naphthalène tricarbonylchrome a été récemment rapportée [5].

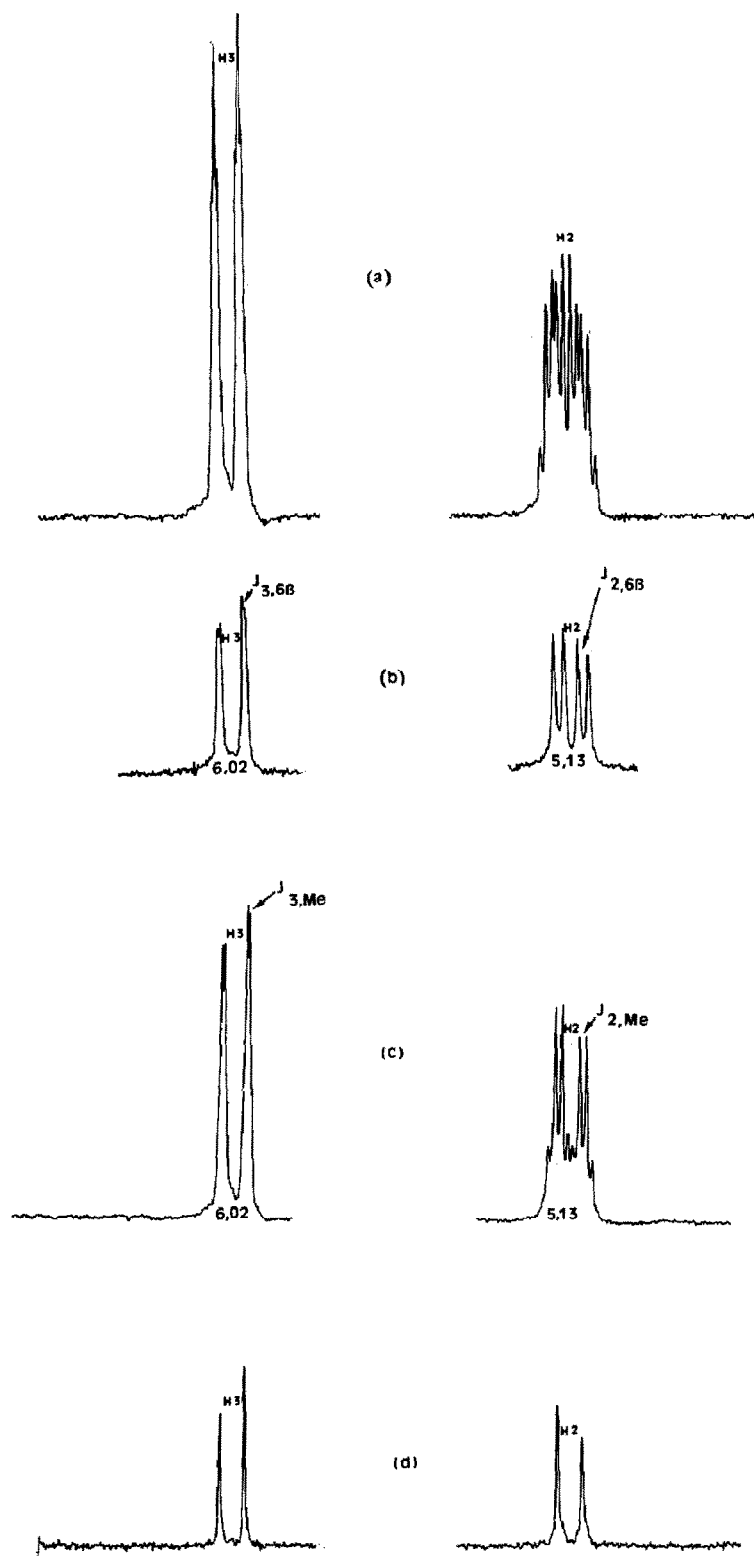


Fig. 1. RMN ^1H (90 MHz) des protons H(2) et H(3) du cyclohexadiène 2 (a) 2a: découplage sélectif par irradiation des protons du groupe méthyle; (c) 2b; (d) 2b: découplage sélectif par irradiation des protons du groupe méthyle.

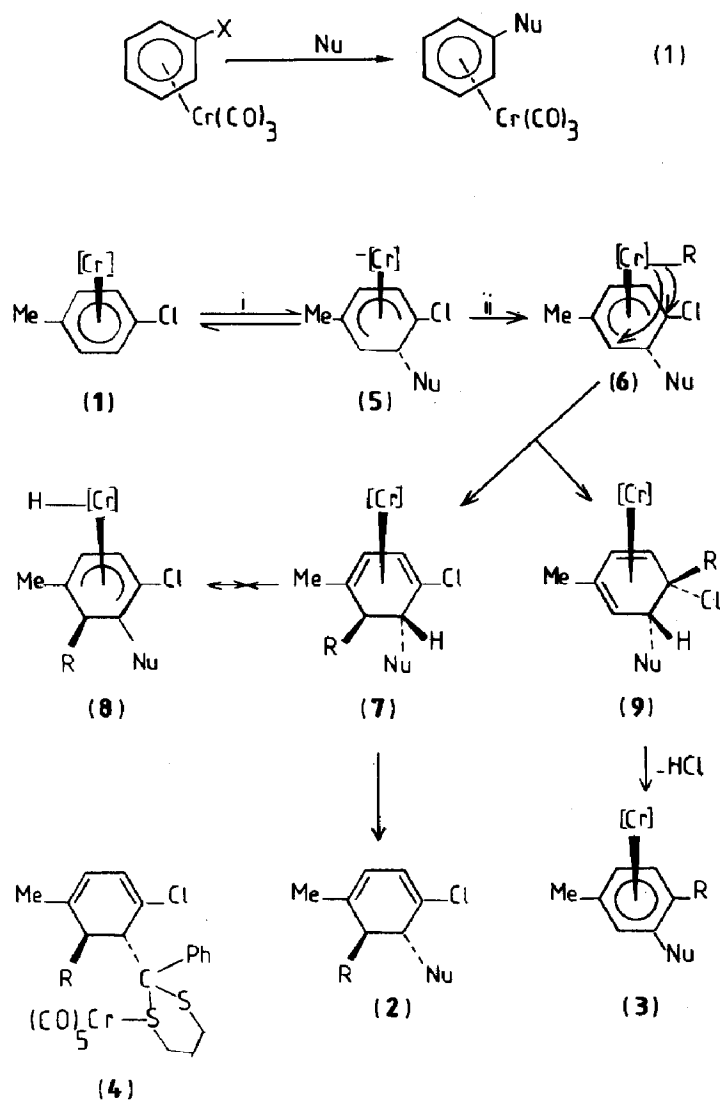


Schéma 1. $[\text{Cr}] = \text{Cr}(\text{CO})_3$; $\text{Nu} = \overline{\text{C}(\text{Ph})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}}$; a, $\text{R} = \text{H}$; b, $\text{R} = \text{D}$; i = LiNu ; ii = $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$.

comme observées et conservées pour les calculs ultérieurs. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que de l'absorption (les facteurs de transmission varient de 1.00 à 0.093).

La structure a été résolue à l'aide du programme MULTAN 84 (P. Main, G. Germain, M.M. Woolfson, A Computer program for Automatic Solution of Crystal Structures, University of York, England, 1984) et a été affinée par la méthode de moindres carrés en matrice complète. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur les cartes de Fourier différence. Leurs coordonnées ont été affinées en affectant un coefficient d'agitation thermique isotrope. Dans les derniers cycles d'affinement, les facteurs de diffusion ont été corrigés de la diffusion anormale pour tous les atomes et le paramètre d'extinction secondaire introduit. Les facteurs d'accord sont $R = 0.028$ et $R_w = 0.028$ avec $\omega = 1.0$. Tous les calculs ont été effectués sur le VAX

Tableau 1

Coordonnées atomiques du composé 2a

Atomes	x	y	z	U_{eq}
<i>Molécule A</i>				
Cl(8)	0.42313(6)	0.08280(9)	0.11499(5)	0.0673
S(10)	0.30320(5)	-0.09788(8)	0.19273(5)	0.0518
S(14)	0.19518(5)	-0.23780(9)	0.08000(5)	0.0479
C(1)	0.3970(2)	-0.2864(3)	-0.0230(2)	0.0435
C(2)	0.4665(2)	-0.2512(3)	0.0106(2)	0.0461
C(3)	0.4751(2)	-0.1302(3)	0.0529(2)	0.0458
C(4)	0.4180(2)	-0.0709(3)	0.0722(2)	0.0414
C(5)	0.3307(2)	-0.1288(3)	0.0538(2)	0.0388
C(6)	0.3270(2)	-0.1992(3)	-0.0164(2)	0.0439
C(7)	0.3833(2)	-0.4056(4)	-0.0720(2)	0.0590
C(9)	0.2997(2)	-0.2069(3)	0.1147(2)	0.0387
C(11)	0.2526(2)	-0.2018(4)	0.2503(2)	0.0611
C(12)	0.1685(2)	-0.2330(4)	0.2215(2)	0.0634
C(13)	0.1615(2)	-0.3174(4)	0.1556(2)	0.0555
C(14)	0.3464(2)	-0.3352(3)	0.1313(1)	0.0360
C(15)	0.4157(2)	-0.3360(3)	0.1787(2)	0.0462
C(16)	0.4611(2)	-0.4511(4)	0.1891(2)	0.0550
C(17)	0.4377(2)	-0.5653(3)	0.1539(2)	0.0537
C(18)	0.3692(2)	-0.5666(3)	0.1080(2)	0.0526
C(19)	0.3238(2)	-0.4535(3)	0.0970(2)	0.0439
<i>Molécule B</i>				
Cl(8)	0.42550(7)	-0.62593(9)	-0.37218(6)	0.0720
S(10)	0.29392(5)	-0.44895(9)	-0.30741(5)	0.0513
S(14)	0.19744(4)	-0.30323(9)	-0.42531(4)	0.0458
C(1)	0.4092(2)	-0.2596(3)	-0.5125(2)	0.0470
C(2)	0.4758(2)	-0.2920(3)	-0.4732(2)	0.0487
C(3)	0.4817(2)	-0.4099(3)	-0.4296(2)	0.0496
C(4)	0.4182(2)	-0.4724(3)	-0.4157(2)	0.0453
C(5)	0.3361(2)	-0.4217(3)	-0.4410(2)	0.0407
C(6)	0.3385(2)	-0.3472(3)	-0.5111(2)	0.0457
C(7)	0.4005(2)	-0.1435(4)	-0.5638(2)	0.0655
C(9)	0.2989(2)	-0.3380(3)	-0.3835(1)	0.0381
C(11)	0.2385(2)	-0.3465(4)	-0.2533(2)	0.0572
C(12)	0.1564(2)	-0.3118(4)	-0.2885(2)	0.0568
C(13)	0.1574(2)	-0.2239(3)	-0.3528(2)	0.0508
C(14)	0.3459(2)	-0.2115(3)	-0.3630(1)	0.0375
C(15)	0.4104(2)	-0.2134(3)	-0.3103(2)	0.0512
C(16)	0.4568(2)	-0.0990(5)	-0.2973(2)	0.0585
C(17)	0.4399(2)	0.0135(4)	-0.3358(2)	0.0609
C(18)	0.3759(2)	0.0174(3)	-0.3866(2)	0.0587
C(19)	0.3294(2)	-0.0938(3)	-0.4002(2)	0.0462

725 du laboratoire en utilisant la chaîne de programmes CRYSTALS (J.R. Caruthers, D.J. Watkins, CRYSTALS, An advanced Crystallographic Computer Program, Chemical Crystallographic Laboratory, Oxford, 1986).

Discussion des résultats

La structure radiocristallographique du cyclohexadiène 2a indique sans ambiguïté que l'anion du phényldithiane s'est additionné sur le carbone en *ortho* du chlore

Tableau 2

Coordonnées des atomes d'hydrogène du composé 2a

Atome	x	y	z	U_{iso}
<i>Molécule A</i>				
H(2)	0.510(2)	-0.299(3)	0.006(2)	0.058(1)
H(3)	0.523(2)	-0.095(3)	0.066(1)	0.058(1)
H(5)	0.299(2)	-0.051(3)	0.047(1)	0.058(1)
H(61)	0.281(2)	-0.248(3)	-0.027(1)	0.058(1)
H(62)	0.326(2)	-0.136(3)	-0.056(1)	0.058(1)
H(71)	0.366(2)	-0.376(3)	-0.112(2)	0.058(1)
H(72)	0.356(2)	-0.462(3)	-0.052(2)	0.058(1)
H(73)	0.426(2)	-0.448(3)	-0.071(2)	0.058(1)
H(111)	0.284(2)	-0.284(3)	0.260(2)	0.058(1)
H(112)	0.259(2)	-0.158(3)	0.291(1)	0.058(1)
H(121)	0.147(2)	-0.280(3)	0.258(1)	0.058(1)
H(122)	0.140(2)	-0.153(3)	0.211(2)	0.058(1)
H(131)	0.113(2)	-0.340(3)	0.139(1)	0.058(1)
H(132)	0.189(2)	-0.400(3)	0.168(1)	0.058(1)
H(15)	0.429(2)	-0.262(3)	0.204(1)	0.058(1)
H(16)	0.503(2)	-0.445(3)	0.221(1)	0.058(1)
H(17)	0.465(2)	-0.643(3)	0.160(1)	0.058(1)
H(18)	0.351(2)	-0.639(3)	0.083(1)	0.058(1)
H(19)	0.278(2)	-0.455(3)	0.065(1)	0.058(1)
<i>Molécule B</i>				
H(2)	0.519(2)	-0.243(3)	-0.474(1)	0.058(1)
H(3)	0.530(2)	-0.443(3)	-0.411(1)	0.058(1)
H(5)	0.302(2)	-0.499(3)	-0.451(1)	0.058(1)
H(61)	0.294(2)	-0.297(3)	-0.524(1)	0.058(1)
H(62)	0.338(2)	-0.413(3)	-0.548(1)	0.058(1)
H(71)	0.387(2)	-0.174(3)	-0.605(2)	0.058(1)
H(72)	0.365(2)	-0.089(3)	-0.558(2)	0.058(1)
H(73)	0.444(2)	-0.105(3)	-0.557(2)	0.058(1)
H(111)	0.271(2)	-0.264(3)	-0.237(2)	0.058(1)
H(112)	0.237(2)	-0.397(3)	-0.212(1)	0.058(1)
H(121)	0.133(2)	-0.262(3)	-0.256(1)	0.058(1)
H(122)	0.126(2)	-0.395(3)	-0.302(1)	0.058(1)
H(131)	0.106(2)	-0.195(3)	-0.376(2)	0.058(1)
H(132)	0.186(2)	-0.146(3)	-0.340(1)	0.058(1)
H(15)	0.422(2)	-0.294(3)	0.282(1)	0.058(1)
H(16)	0.496(2)	-0.104(3)	-0.262(1)	0.058(1)
H(17)	0.468(2)	0.084(3)	-0.324(1)	0.058(1)
H(18)	0.363(2)	0.094(3)	-0.414(1)	0.058(1)
H(19)	0.287(2)	-0.088(3)	-0.437(1)	0.058(1)

pour fournir le complexe anionique 5. Le traitement à l'acide trifluoroacétique conduit au cyclohexadiène 2a. L'hydrure de chrome intermédiaire 6 conduit par élimination réductrice au cyclohexadiénetricarbonylchrome 7 que nous n'avons pas pu isoler, précurseur du cyclohexadiène 2a (ou 2b lorsque $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ est utilisé): sachant que le nucléophile et le deutérium s'additionnent respectivement en *trans* et en *cis* par rapport à l'entité tricarbonylchrome [3], les groupes $\text{C}(\text{Ph})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$ et D du cyclohexadiène 2b sont *trans* l'un par rapport à l'autre. Il n'a pas été possible d'expliquer pourquoi le complexe 7 ne peut pas fournir un nouvel hydrure de

Tableau 3

Facteurs d'agitation thermique anisotrope

Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Molécule A						
Cl(8)	0.0973(8)	0.0459(5)	0.0758(7)	-0.0090(5)	0.0162(6)	-0.0184(5)
S(10)	0.0690(6)	0.0466(5)	0.0518(5)	-0.0134(4)	0.0200(4)	-0.0022(4)
S(14)	0.0341(4)	0.0603(6)	0.0550(5)	0.0013(4)	0.0085(4)	0.0039(4)
C(1)	0.047(2)	0.047(2)	0.043(2)	0.002(2)	0.017(2)	0.000(2)
C(2)	0.041(2)	0.048(2)	0.058(2)	0.007(2)	0.017(2)	0.008(2)
C(3)	0.036(2)	0.050(2)	0.057(2)	0.012(2)	0.002(2)	-0.008(2)
C(4)	0.050(2)	0.031(2)	0.046(2)	0.004(1)	0.004(2)	-0.003(1)
C(5)	0.038(2)	0.036(2)	0.045(2)	0.002(1)	0.005(1)	0.008(1)
C(6)	0.038(2)	0.054(2)	0.041(2)	-0.001(2)	0.007(1)	-0.001(2)
C(7)	0.070(2)	0.061(2)	0.068(2)	-0.013(2)	0.034(2)	0.004(2)
C(9)	0.039(2)	0.038(2)	0.040(2)	-0.004(1)	0.008(1)	0.001(1)
C(11)	0.086(3)	0.064(2)	0.050(2)	-0.013(2)	0.025(2)	-0.004(2)
C(12)	0.070(3)	0.073(3)	0.068(2)	0.002(2)	0.037(2)	0.004(2)
C(13)	0.044(2)	0.068(2)	0.065(2)	-0.000(2)	0.019(2)	-0.004(2)
C(14)	0.036(2)	0.037(2)	0.037(2)	0.002(1)	0.010(1)	0.001(1)
C(15)	0.046(2)	0.047(2)	0.045(2)	0.002(2)	0.005(2)	0.001(2)
C(16)	0.043(2)	0.068(3)	0.062(2)	0.019(2)	0.002(2)	0.008(2)
C(17)	0.056(2)	0.041(2)	0.080(3)	0.015(2)	0.020(2)	0.011(2)
C(18)	0.059(2)	0.040(2)	0.069(2)	-0.003(2)	0.022(2)	-0.0001(2)
C(19)	0.041(2)	0.044(2)	0.050(2)	-0.003(2)	0.012(1)	0.002(2)
Molécule B						
Cl(8)	0.1100(8)	0.0512(6)	0.0808(7)	0.0085(5)	0.0284(6)	0.0253(6)
S(10)	0.0648(6)	0.0499(5)	0.0512(5)	0.0147(4)	0.0205(4)	0.0087(4)
S(14)	0.0359(4)	0.0578(5)	0.0469(5)	0.0023(4)	0.0060(3)	-0.0046(4)
C(1)	0.048(2)	0.053(2)	0.048(2)	-0.002(2)	0.019(2)	-0.001(2)
C(2)	0.037(2)	0.059(2)	0.061(2)	-0.010(2)	0.016(2)	-0.009(2)
C(3)	0.041(2)	0.056(2)	0.057(2)	-0.012(2)	0.005(2)	0.008(2)
C(4)	0.057(2)	0.039(2)	0.046(2)	-0.006(1)	0.009(2)	0.009(2)
C(5)	0.044(2)	0.039(2)	0.042(2)	-0.003(1)	0.007(1)	-0.010(1)
C(6)	0.041(2)	0.060(2)	0.040(2)	-0.002(2)	0.008(1)	-0.002(2)
C(7)	0.064(2)	0.082(3)	0.069(2)	0.018(2)	0.027(2)	-0.004(2)
C(9)	0.035(2)	0.041(2)	0.040(2)	0.004(1)	0.008(1)	-0.003(1)
C(11)	0.080(3)	0.070(3)	0.043(2)	0.015(2)	0.025(2)	0.011(2)
C(12)	0.064(2)	0.064(2)	0.065(2)	0.008(2)	0.036(2)	0.007(2)
C(13)	0.043(2)	0.055(2)	0.059(2)	0.007(2)	0.013(2)	0.002(2)
C(14)	0.036(2)	0.044(2)	0.038(2)	-0.006(1)	0.012(1)	-0.001(1)
C(15)	0.046(2)	0.059(2)	0.051(2)	-0.010(2)	0.005(2)	0.002(2)
C(16)	0.040(2)	0.095(3)	0.065(2)	-0.035(2)	0.003(2)	-0.006(2)
C(17)	0.063(3)	0.061(3)	0.097(3)	-0.036(3)	0.037(2)	-0.022(2)
C(18)	0.065(3)	0.046(2)	0.086(3)	-0.006(2)	0.034(2)	-0.008(2)
C(19)	0.042(2)	0.043(2)	0.059(2)	0.001(2)	0.015(2)	-0.004(2)

chrome par addition oxydante de l'hydrogène H(5). Trois interprétations pourraient être avancées: on peut invoquer l'encombrement stérique du groupe phényldithiane et du chlore qui emprisonnent l'hydrogène H(5) comme l'indique la structure radiocristallographique du cyclohexadiène libre correspondant. Si le chrome additionnait l'hydrogène H(5), il formerait un hydrure stériquement encombré **8** qui

Tableau 4. Distances et angles de valence du composé 2a

Distances (Å)	Mol. A	Mol. B	Angles (°)	Mol. A	Mol. B
Cl(8)–C(4)	1.740(3)	1.744(3)	C(11)–S(10)–C(9)	100.3(1)	100.8(1)
S(10)–C(9)	1.834(3)	1.834(3)	C(13)–S(14)–C(9)	101.1(1)	101.0(1)
S(10)–C(11)	1.816(4)	1.813(4)	C(6)–C(1)–C(2)	118.7(3)	119.0(3)
S(14)–C(9)	1.845(3)	1.840(3)	C(7)–C(1)–C(2)	124.2(3)	123.8(3)
S(14)–C(13)	1.805(3)	1.806(3)	C(7)–C(1)–C(6)	117.0(3)	117.1(3)
C(1)–C(2)	1.317(4)	1.312(4)	C(3)–C(2)–C(1)	120.4(3)	121.1(3)
C(1)–C(6)	1.502(4)	1.499(4)	C(4)–C(3)–C(2)	120.6(3)	120.9(3)
C(1)–C(7)	1.512(5)	1.513(5)	C(3)–C(4)–Cl(8)	120.0(2)	120.6(3)
C(2)–C(3)	1.451(4)	1.439(5)	C(5)–C(4)–Cl(8)	116.8(2)	116.8(2)
C(3)–C(4)	1.315(4)	1.315(4)	C(5)–C(4)–C(3)	123.0(3)	122.4(3)
C(4)–C(5)	1.501(4)	1.509(4)	C(6)–C(5)–C(4)	107.5(2)	107.6(2)
C(5)–C(6)	1.526(4)	1.531(4)	C(9)–C(5)–C(4)	114.8(2)	114.0(2)
C(5)–C(9)	1.576(4)	1.579(4)	C(9)–C(5)–C(6)	113.6(2)	113.8(2)
C(9)–C(14)	1.525(4)	1.524(4)	C(5)–C(6)–C(1)	115.2(2)	114.9(3)
C(11)–C(12)	1.500(5)	1.508(5)	S(14)–C(9)–C(10)	108.0(1)	108.0(1)
C(12)–C(13)	1.501(5)	1.507(4)	C(5)–C(9)–S(10)	107.4(2)	106.8(2)
C(14)–C(15)	1.385(4)	1.383(4)	C(5)–C(9)–S(14)	103.7(2)	104.5(2)
C(14)–C(19)	1.383(4)	1.385(4)	C(14)–C(9)–S(10)	112.3(2)	112.7(2)
C(15)–C(16)	1.391(4)	1.399(5)	C(14)–C(9)–S(14)	112.7(2)	112.6(2)
C(16)–C(17)	1.358(5)	1.353(6)	C(14)–C(9)–C(5)	112.1(2)	111.7(2)
C(17)–C(18)	1.359(5)	1.355(5)	C(12)–C(11)–S(10)	114.5(3)	114.2(3)
C(18)–C(19)	1.375(4)	1.374(4)	C(13)–C(12)–C(11)	112.4(3)	112.2(3)
			C(12)–C(13)–S(14)	114.5(3)	114.0(2)
			C(15)–C(14)–C(9)	121.1(3)	120.8(3)
C(2)–H(2)	0.90(3)	0.89(3)	C(19)–C(14)–C(9)	121.6(3)	121.2(3)
C(3)–H(3)	0.89(3)	0.91(3)	C(19)–C(14)–C(15)	117.3(3)	117.8(3)
C(5)–H(5)	0.91(3)	0.97(3)	C(16)–C(15)–C(14)	120.5(3)	119.5(3)
C(6)–H(61)	0.92(3)	0.92(3)	C(17)–C(16)–C(15)	120.7(3)	121.1(3)
C(6)–H(62)	0.97(3)	0.96(3)	C(18)–C(17)–C(16)	119.4(3)	120.0(3)
C(7)–H(71)	0.84(3)	0.85(3)	C(19)–C(18)–C(17)	120.6(3)	120.0(4)
C(7)–H(72)	0.85(3)	0.84(3)	C(18)–C(19)–C(14)	121.5(3)	121.7(3)
C(7)–H(73)	0.84(3)	0.84(3)	H(2)–C(2)–C(1)	121.1(19)	120.7(18)
C(11)–H(111)	0.99(3)	1.02(3)	H(2)–C(2)–C(3)	118.4(19)	118.2(18)
C(11)–H(112)	0.89(3)	0.94(3)	H(3)–C(3)–C(2)	120.7(19)	120.8(18)
C(12)–H(121)	0.96(3)	0.93(3)	H(3)–C(3)–C(4)	118.7(19)	118.3(18)
C(12)–H(122)	0.95(3)	1.00(3)	H(5)–C(5)–C(4)	105.8(18)	107.3(17)
C(13)–H(131)	0.88(3)	0.97(3)	H(5)–C(5)–C(6)	109.2(17)	108.4(16)
C(13)–H(132)	0.97(3)	0.93(3)	H(5)–C(5)–C(9)	105.5(17)	105.3(16)
C(15)–H(15)	0.90(3)	0.98(3)	H(61)–C(6)–C(1)	109.5(18)	108.4(18)
C(16)–H(16)	0.88(3)	0.88(3)	H(61)–C(6)–C(5)	112.7(18)	112.6(18)
C(17)–H(17)	0.90(3)	0.87(3)	H(62)–C(6)–C(1)	104.0(17)	108.4(17)
C(18)–H(18)	0.90(3)	0.93(3)	H(62)–C(6)–C(5)	109.8(17)	107.4(17)
C(19)–H(19)	0.92(3)	0.93(3)	H(62)–C(6)–H(61)	104.7(22)	104.6(23)
			H(71)–C(7)–C(1)	106.6(20)	108.2(20)
			H(72)–C(7)–C(1)	107.1(19)	115.1(20)
			H(72)–C(7)–H(71)	119.6(25)	104.2(25)
			H(73)–C(7)–C(1)	108.8(20)	104.8(20)
			H(73)–C(7)–H(71)	113.6(25)	115.3(25)
			H(73)–C(7)–H(72)	100.5(25)	109.5(26)
			H(111)–C(11)–S(10)	107.5(16)	108.8(16)
			H(111)–C(11)–C(12)	111.0(16)	112.4(16)
			H(112)–C(11)–S(10)	103.1(18)	104.0(17)
			H(112)–C(11)–C(12)	115.0(18)	111.8(17)
			H(112)–C(11)–H(111)	105.0(23)	104.9(22)

Tableau 4 (suite)

Distances (Å)	Mol. A	Mol. B	Angles (°)	Mol. A	Mol. B
			H(121)–C(12)–C(11)	106.2(17)	107.5(17)
			H(121)–C(12)–C(13)	109.7(17)	105.6(18)
			H(122)–C(12)–C(11)	109.8(17)	110.4(16)
			H(122)–C(12)–C(13)	108.7(17)	110.3(16)
			H(122)–C(12)–H(121)	110.1(23)	110.7(23)
			H(131)–C(13)–S(14)	102.7(19)	101.8(17)
			H(131)–C(13)–C(12)	113.9(19)	115.3(17)
			H(132)–C(13)–S(14)	111.7(16)	109.2(17)
			H(132)–C(13)–C(12)	108.2(17)	109.7(17)
			H(132)–C(13)–H(131)	105.5(23)	106.4(23)
			H(15)–C(15)–C(14)	118.7(18)	119.6(16)
			H(15)–C(15)–C(16)	120.7(18)	120.9(16)
			H(16)–C(16)–C(15)	115.4(19)	116.5(19)
			H(16)–C(16)–C(17)	123.8(19)	122.4(19)
			H(17)–C(17)–C(16)	123.1(18)	118.2(19)
			H(17)–C(17)–C(18)	117.5(18)	121.5(19)
			H(18)–C(18)–C(17)	123.0(18)	121.5(17)
			H(18)–C(18)–C(19)	116.4(18)	118.5(18)
			H(19)–C(19)–C(14)	118.5(18)	121.0(18)
			H(19)–C(19)–C(18)	120.0(18)	117.3(18)

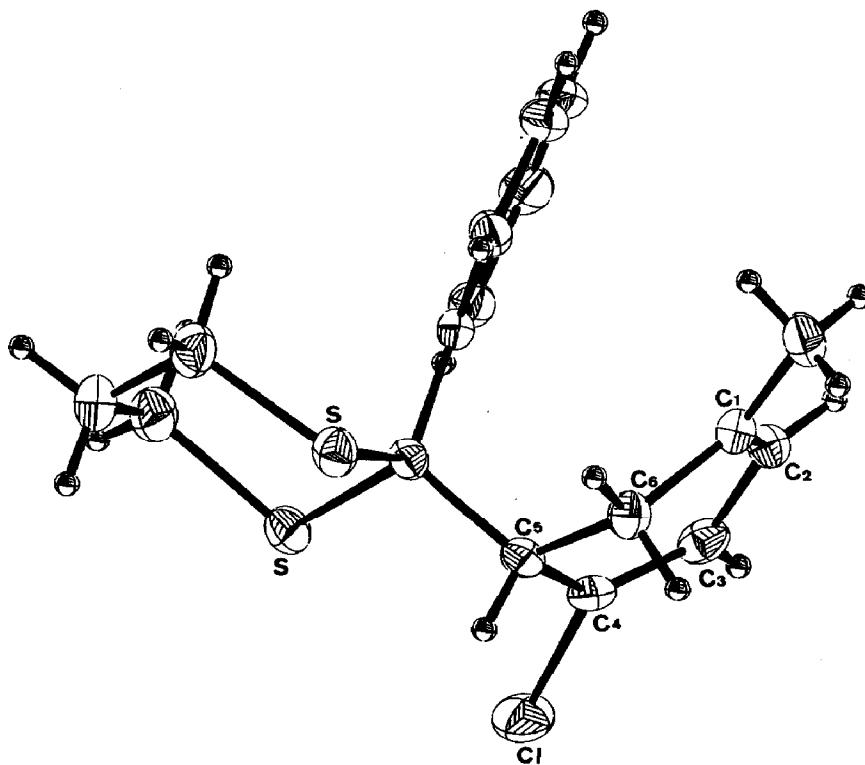


Fig. 2. Structure radiocristallographique du cyclohexadiène 2a.

forcerait les carbones C(4) et C(5) portant des substituants volumineux à se trouver dans le même plan que les carbones C(1), C(2) et C(3). La deuxième interprétation possible serait de suggérer que le cyclohexadiène **7** est instable et que l'affinité des atomes de soufre du groupe dithiane pour l'entité tricarbonylchrome est telle que le complexe **7** se dismuterait pour former le complexe **4** du chromepentacarbonyl, complexe qui se décomposerait en le cyclohexadiène **2a**. En effet, des quantités minimales du complexe **4** ont pu être isolées lors de cette réaction. Une troisième interprétation serait d'envisager une dismutation du complexe **7** en bis(η^4 -cyclohexadiène)₂Cr(CO)₂ qui se décomposerait en le cyclohexadiène **2a**: en effet, de tels complexes sont décrits dans la littérature [6].

Quelques soient les mécanismes plausibles de formation du cyclohexadiène **2a**, il est remarquable de constater d'une part que nous n'avons pas décelé d'addition en *mé*ta du chlore dans le cas où le nucléophile est le lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 et d'autre part, que l'isomère **2a** n'est pas contaminé par des traces d'un autre isomère. Lorsque l'hydrure de l'intermédiaire postulé (**6**) migre sur le carbone portant le chlore (voie minoritaire), le complexe cyclohexadiénique **9** obtenu élimine HCl. La force motrice de cette réaction est la réaromatisation du cyclohexadiène **9** en complexe **3** [1d].

Conclusion

La structure radiocristallographique du cyclohexadiène **2a** obtenu par addition du lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 suivie d'un traitement acide sur le chloro-4 toluénetricarbonylchrome, prouve définitivement que le nucléophile s'est additionné en position *ortho* par rapport au chlore et que cette réaction correspond à une substitution nucléophile aromatique S_NAr *ciné* [2].

Partie expérimentale

Chloro-4 toluénetricarbonylchrome (1) [7]

Le *para*-chlorotoluène (40 ml, 0.34 mmoles) et le chrome hexacarbonyl (10.1 g, 0.045 mmoles) sont ajoutés à une solution de di-*n*-butyléther (160 ml) et de THF (16 ml). Le mélange obtenu est porté à reflux pendant 40 h sous azote, puis filtré sur célite et évaporé sous pression réduite. Par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, 5.8 g de complexe **1** sont obtenus (Rdt. 50%). *F* 94°C. Spectre de masse *m/z* 263, 229, 206, 138. RMN ¹H (Me₂CO-*d*₆): 3H, s (CH₃), 2.14; 2H (H(2), H(6)) 5.67 d, *J* 6.8 Hz; 2H (H(3), H(5)) 5.90 d, *J* 6.8 Hz; RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): 19.96 (CH₃); 94.96 (C(3), C(5)), 95.35 (C(2), C(6)); 108.10 (C(4)); 110.42 (C(1)).

Action du lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 sur le chloro-4 toluénetricarbonylchrome

Du lithio-2, phényl-2 dithiane-1,3 [1d] est préparé à -78°C sous azote par action de *n*-BuLi (1 ml d'une solution 1.6 M dans l'hexane) sur du phényl-2 dithiane-1,3 (328 mg, 1.67 mmoles) dans le THF (20 ml). Après 1 h d'agitation à -78°C, on transvase à l'aide d'une aiguille souple, une solution du chloro-4 toluénetricarbonylchrome (400 mg, 1.52 mmoles) dans le THF (20 ml). Le milieu réactionnel est maintenu sous azote à -78°C pendant 45 min, réchauffé à 0°C pendant 10 min, refroidi à -78°C puis transféré à l'aide d'une aiguille souple dans une solution de CF₃CO₂H (ou de CF₃CO₂D) (0.56 ml, 7.6 mmoles) dans le THF (2 ml). La

solution orange obtenue s'éclaircit progressivement lors de son retour à température ambiante pour devenir jaune avec un effet verdâtre. Après extraction à l'éther, KOH/H₂O, H₂O, NaCl/H₂O, la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. L'huile jaune obtenue est purifiée par chromatographie éclair et l'éluant éther/éther de pétrole (2%) livre successivement le cyclohexadiène 2a (70%), le cyclohexadiène 4 où l'un des atomes de soufre est coordonné à l'entité Cr(CO)₅, le phényldithiane pentacarbonylchrome et le complexe de départ (50 mg). L'éluant éther/éther de pétrole (4%) fournit le complexe 3 (116 mg). Les mêmes rendements sont obtenus si on utilise *p*-TsOH à la place de CF₃CO₂H.

Cyclohexadiène 2a. *F* 70 °C, IR (CHCl₃) ν (C=C) 1670 cm⁻¹; SM: *m/z* 322, 286, 262, 252, 233, 195; C₁₇H₁₉ClS₂, *M* = 322.5. Analyses. Trouvée: C, 63.62; H, 5.86; Cl, 10.83. C₁₇H₁₉ClS₂ calc.: C, 63.23; H, 5.93; Cl, 10.98%. RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-*d*₆): 3H (CH₃) 1.60 (s large); 2H (SCH₂CH₂) 1.84 (m); 7H (SCH₂, H(6), H(5) 2.70 (m); 1H (H(2)) 5.13 (m, cf. Fig. 1); 1H (H(3)) 6.02 (m, cf. Fig. 1); 3H (H(3',4',5')) 7.29 (m); 2H (H(2',6')) 8.00 (m); RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): 22.44 (CH₃); 52.79 (C(5)); 65.34 (S-C-S); 118.98; 127.92 (C(2)-C(3)); 126.67 (C(4)); 128.17; 128.70; 180.81 (C-Ar); 135.83 (C(1)); 139.88 (C(1')).

Cyclohexadiène 2b. SM: *m/z* 323, 287, 252, 195; RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-*d*₆): 1H (H(2)) 5.13, dq (*J*₂₋₃ 5.8 Hz, *J*_{2-CH₃} 1.6 Hz); 1H (H(3)) 6.02 (dm, *J* 5.8 Hz); RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): on note une diminution importante du pic à 32.94 ppm correspondant au carbone C(6).

Cyclohexadiène 4. Rdt. traces; IR (CHCl₃) ν (C=C) 1670, Cr(CO)₅: 2060, 1995, 1945, 1900 cm⁻¹.

Complexe 3a. Rdt 18%; *F* 155 °C; IR (CHCl₃): 1970 et 1895 cm⁻¹. Analyses, Trouvée: C, 57.17; H, 4.22; Cr, 12.20; S, 14.92. C₂₀H₁₈CrO₃S₂ (*M* = 422); calc.: C, 56.85; H, 4.29; Cr, 12.31; S, 15.17%. SM: *m/z* 422, 394, 366, 338, 310, 286. RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-*d*₆): 2H (SCH₂CH₂) 2.00 (m); 3H (CH₃) 2.10 (s); 4H (SCH₂) 2.75 (m); 2H (H(2), H(4)) 5.32 (m); 2H (H(3), H(6)) 5.60 (m); 3H (ArH *meta* + *para*) 7.40 (m); 2H (ArH *ortho*) 8.17 (m). RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): 20.89 (CH₃); 25.19 (S-CH₂-CH₂); 31.07 (S-CH₂); 61.88 (S-C-S); 95.52 (C(4)); 90.66; 97.51; et 98.29 (C(2,3,6)); 106.33; 117.17 (C(1,5)); 128.97; 129.70; 131.70 (C-Ar); 138.79 (C(1')); 233.95 (CO).

Complexe 3b. C₂₀H₁₇DCrO₃S₂ (*M* = 423); SM: *m/z* 423, 395, 367, 339, 287. RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-*d*₆): 2H (S-CH₂-CH₂) 2.00 (m); 3H (CH₃) 2.10 (s); 4H (S-CH₂) 2.75 (m); 1H (H(2)) 5.35 (d, *J* 5.9 Hz); 1H (H(6)) 5.60 (s); 1H (H(3)) 5.64 (d, *J* 5.9 Hz). RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): disparition presque totale du signal à 95.52 correspondant à C(4).

Phényldithiane pentacarbonylchrome. Rdt. 5%; C₁₅H₁₂CrO₅S₂ (*M* = 388); *F* 97 °C; IR (CHCl₃): 2060, 1990, 1945, 1900 cm⁻¹; SM: *m/z* 196, 159, 149, 140; RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-*d*₆): 6H (S(CH₂)₂-S) 2.14-3.50 (m); 1H (Ar-CH) 5.32 (s); 5H (ArH) 7.45 (s); RMN ¹³C (Me₂CO-*d*₆): 28.22, 32.22, 44.27 (S(CH₂)₃-S); 58.96 (S-C-S); 129.63, 130.02 (C(2,3,5,6)); 130.46 (C(4)); 137.94 (C(1)); 215.14, 222.17 Cr(CO).

Remerciements

Les auteurs remercient O. Bellot pour son aide, les Drs L. Mordenti, G. Cahiez et le Professeur N. Platzner pour leur assistance en RMN, Rhône-Poulenc et le CNRS pour leurs soutiens financiers.

Bibliographie

- 1 (a) B. Nicholls et M.C. Whiting, Proc. Chem. Soc., (1958) 152; (b) J. Chem. Soc., (1959) 551; (c) D.A. Brown et J.R. Raju, J. Chem. Soc. A, (1966) 40; (d) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, J.L. Garcia, J.J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff et Yamashita., Tetrahedron, 37 (1981) 3957; (e) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, Bull. Soc. Chim. Fr., (1987) 640.
- 2 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1551. De même, des S_NAr *meta-tele* et *para-tele* ont été mises en évidence [3,4].
- 3 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1108.
- 4 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987) 942.
- 5 P. Kündig, Pure and Appl. Chem., 57 (1985) 1855.
- 6 M. Kotzian, C.G. Kreiter et S. Özkar, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 29.
- 7 E.W. Crandall et L.E. Sutton, Proc. Chem. Soc., 1959, 93, 4.