

## FONCTIONNALISATION BENZYLIQUE EN SERIE ARENE CHROME TRICARBONYLE. INFLUENCE DES SUBSTITUANTS DIAKYLAMINO ET CHLORO SUR LA RÉGIOSPÉCIFICITÉ ET LA STÉRÉOSPÉCIFICITÉ DE LA RÉACTION

J. BROCARD\*, L. PELINSKI et J. LEBIBI

Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de Lille,  
 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (France)

(Reçu le 21 janvier 1986)

### Summary

*meta*-Dialkylamino- or *meta*-chloro-toluenetricarbonylchromium complexes are much more reactive towards aldehydes in a basic medium than the corresponding *para*-substituted complexes. If two potential sites of attack, namely the *meta* and *para* positions of the  $C_6H_5$  ring are present in the same molecule only *meta*-substituted hydroxymethyl products are formed. Dialkylaminoindanetricarbonylchromium is a good example to show the stereochemical scope of this reaction since the alicyclic complex obtained results from both a regiospecific and stereospecific addition of the carbonyl compound in *exo* position.

### Résumé

Les *méta* dialkylamino, ou chloro, toluènes chrome tricarbonyle réagissent en milieu basique avec les aldéhydes alors que leurs homologues *para* restent inertes ou peu réactifs. Lorsque la molécule arène chrome tricarbonyle possède deux sites benzyliques d'attaque potentiels *méta* et *para*, seul le carbone benzylique en position *méta* par rapport au groupement dialkylamino, ou chloro, est attaqué. L'utilisation du dialkylamino-4 indane chrome tricarbonyle montre, en plus de la régiospécificité *méta*, une stéréospécificité *anti* par rapport au greffon  $Cr(CO)_3$ .

Les arènes chrome tricarbonyle constituent un exemple de complexes organométalliques permettant des réactions difficiles ou impossibles par les voies classiques de la synthèse organique. L'introduction sur l'arène du greffon  $Cr(CO)_3$  augmente la réactivité des atomes ou des fonctions en position benzylique et, de plus, confère à la molécule une troisième dimension. Cette structure tridimensionnelle permet l'étude des exigences stéréochimiques de la réaction.

L'effet fortement électro attracteur du groupement  $Cr(CO)_3$  facilite la déprotonation benzylique des arènes chrome tricarbonyle par action d'une base. Par action de

différents électrophiles les carbanions ainsi obtenus ont reçu plusieurs applications en synthèse. Ils ont été alkylés [1], hydroxylés [2] ou hydroxy alkylés [3].

Dans une note préliminaire [4] nous avons montré l'effet orientant du groupement  $\text{OCH}_3$  lors de la réaction d'hydroxy méthylation. Une différence de comportement très nette a été observée entre les complexes **1b** et **1e**. Le composé *méta* disubstitué **1b** étant beaucoup plus réactif que son homologue *para* **1e**.

Lorsque deux groupements méthyles sont présents dans la même molécule, relativement en *méta* et *para* par rapport au substituent  $\text{OCH}_3$ , on observe une régiospécificité de l'attaque en position *méta*.

Une deuxième note préliminaire [5] rapporte un effet d'orientation inversé lorsque le substituant de l'arène chrome tricarbonyl est un groupement attracteur  $\text{CO}_2\text{-t-Bu}$ . Ainsi **1h** se révèle plus réactif que **1g**. La régiospécificité de l'attaque de **6g** est également inversée: seul le méthyle en *para* réagit.

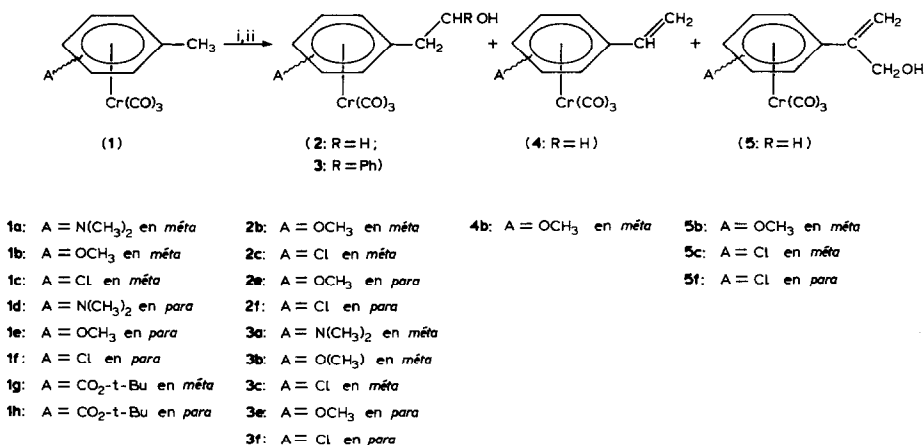
Les conditions stéréochimiques de la réaction ont été démontrées à l'aide des complexes de l'indane **10i** et **10b** [3,4]. Ces complexes conduisent uniquement aux produits portant le groupement hydroxyméthyle en *anti* par rapport au greffon  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  **11i** et **11b**.

Le présent travail généralise l'étude de l'influence des substituants sur la réactivité des carbanions benzyliques arène chrome tricarbonyl aux groupements dialkylamino et chloro.

La réaction de condensation des carbanions sur les aldéhydes formique ou benzylique, a été conduite selon le mode opératoire décrit dans réf. 3.

Lorsque l'arène chrome tricarbonyl possède plusieurs hydrogènes benzyliques la condensation avec le formaldéhyde peut se produire une seconde fois sur le même site et être suivie d'une déshydratation en alcool éthylénique **4** ou **5**, Schéma 1. Les rendements de cette réaction sont rassemblés dans le Tableau 1.

Deux points principaux apparaissent à la lecture du Tableau 1. On constate tout d'abord une très nette différence de comportement des complexes selon la position relative des substituants. Les rendements en produits de condensation des com-



SCHEMA 1

TABLEAU 1<sup>a</sup>

RENDEMENTS DE LA CONDENSATION DES TOLUÈNES CHROME TRICARBONYLE SUBSTITUÉS AVEC LE FORMALDÉHYDE ET LE BENZALDÉHYDE

| Complexe              | R = Ph<br>Alcool 3 | R = H     |               |                         |
|-----------------------|--------------------|-----------|---------------|-------------------------|
|                       |                    | Alcool 2  | Ethylénique 4 | Alcool<br>éthylénique 5 |
| <b>1a</b>             | 48%                |           |               |                         |
|                       | <b>3a</b>          |           |               |                         |
| <b>1b<sup>b</sup></b> | 51%                | 34%       | 14%           | 8%                      |
|                       | <b>3b</b>          | <b>2b</b> | <b>4b</b>     | <b>5b</b>               |
| <b>1c</b>             | 60%                | 25%       | 0%            | 32%                     |
|                       | <b>3c</b>          | <b>2c</b> |               | <b>5c</b>               |
| <b>1d</b>             | 0%                 |           |               |                         |
| <b>1e<sup>b</sup></b> | 10%                | 10%       | 0%            | 0%                      |
|                       | <b>3e</b>          | <b>2e</b> |               | <b>5e</b>               |
| <b>1f</b>             | 26%                | 13%       | 0%            | 16%                     |
|                       | <b>3f</b>          | <b>2f</b> |               | <b>5f</b>               |

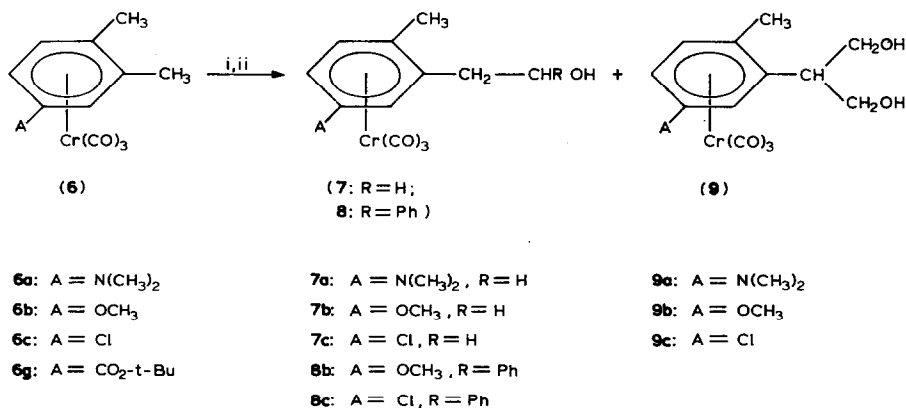
<sup>a</sup> Les rendements reportés ne tiennent pas compte du produit de départ non transformé dont on récupère de 10 à 30%. <sup>b</sup> Ces produits ont été obtenus dans réf. 4. Les résultats reportés ici correspondent à la réaction d'une mole de complexe pour une mole de formaldéhyde.

plexes *méta* disubstitués **1a**, **1b**, **1c** sont équivalents ou supérieurs à 50% alors que la série des complexes *para* comporte des complexes inertes **1d** ou peu réactifs **1e**, **1f**.

Une seconde variation de réactivité apparaît dans la série des complexes *méta* ainsi que dans la série *para*. La comparaison, dans une même série, montre une augmentation des rendements lorsque l'on passe d'un complexe portant un substituant N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou OCH<sub>3</sub> à un substituant Cl. La plus grande réactivité des complexes chlorés se traduit également par l'obtention d'une proportion supérieure d'alcool éthylénique provenant d'une deuxième attaque suivie de déshydratation.

### Régiospécificité

Lorsque deux sites d'attaque potentiels en *méta* et en *para* par rapport à l'hétéro atome N ou Cl sont présents dans la même molécule **6a**, **6b**, **6c** seul le méthyle en



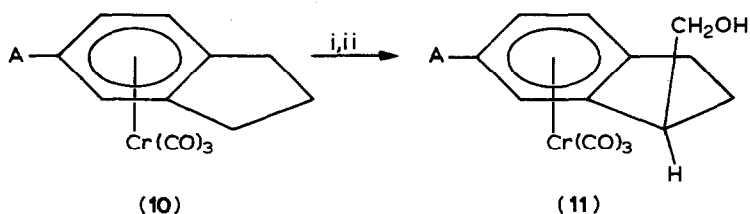
(i = t-BuOK; ii = RCHO)

SCHEMA 2

TABLEAU 2

RENDEMENTS DE LA CONDENSATION DES XYLÈNES CHROME TRICARBONYLE AVEC LE FORMALDÉHYDE ET LE BENZALDÉHYDE

| Complexe | R = Ph<br>Alcool 8 | R = H    |        |
|----------|--------------------|----------|--------|
|          |                    | Alcool 7 | Diol 9 |
| 6a       |                    | 26%      | 20%    |
| 6b       | 21%                | 18%      | 15%    |
| 6c       | 40%                | 18%      | 25%    |



10a: A = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

10b: A = OCH<sub>3</sub>

10i: A = H

11a: A = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Rdt = 53 %

11b: A = OCH<sub>3</sub> [4]

11i: A = H [3]

(i = *t*-BuOK; ii = RCHO)

SCHEMA 3

position *mé*ta entre en réaction (Schéma 2): Les substituants N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Cl agissent aussi efficacement que OCH<sub>3</sub> [4] sur l'orientation de l'attaque. Les résultats de cette réaction sont rapportés dans le Tableau 2.

La régiosélectivité des attaques sur le noyau aromatique des arènes chrome tricarbonyle a été reliée à la préférence conformationnelle du complexe [6-11]. L'effet électronique ou conformationnel, dont l'influence détermine la régiosélectivité des attaques benzyliques sera mis en évidence dans un prochain mémoire.

### Séréospécificité

La stéréospécificité de la réaction est prouvé de façon démonstrative en utilisant des complexes substitués de l'indane 10 (Schéma 3).

Seul le produit portant le groupement hydroxyméthyle en *anti* par rapport au greffon Cr(CO)<sub>3</sub> est obtenu, même lorsque l'on utilise un excès de base et de formaldéhyde.

### Partie Expérimentale

Les microanalyses des produits de réaction ont été effectuées au laboratoire du CNRS et ont fourni des résultats conformes aux formules moléculaires indiquées.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP60. Les spectres de masse ont été réalisés sur une spectromètre quadripolaire RIBER 10-10 par introduction directe.

### Complexation des arènes

Les complexes sont préparés par la méthode de Pauson [12]. L'arène et le chrome hexacarbonyl sont chauffés sous azote. Au bout de 48 à 72 h on filtre le  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  restant et on évapore les solvants. L'huile jaune précipite par addition d'hexane.

### Condensation

Le mode opératoire de réf. 3 a été utilisé. L'arène chrome tricarbonyl est mélangé avec *t*-BuOK et l'aldéhyde dans le DMSO. Après 30 à 60 min à température ambiante on hydrolyse et extrait. La composition du mélange réactionnel est déterminée par CCM. Les différents constituants sont séparés sur colonne de gel de silice 60F<sub>254</sub> Merck.

*Méthyl-3 diméthylamine benzène chrome tricarbonyl (1a)*. La condensation directe de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sur la *méto* toluidine conduit avec un rendement quantitatif au complexe chrome tricarbonylé correspondant  $F$  138°C. L'alkylation de ce dernier par  $\text{CH}_3\text{I}$  en présence de  $\text{NaH}/\text{DMF}$ , fournit **1a**. Rdt. 90%;  $F$  161°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ , s); 2.89 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 4.75–5.60 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cr}$ , m).

*Méthyl-3 chloro benzène chrome tricarbonyl (1c)*. Rdt. 62%;  $F$  64°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.57–4.82 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$ , m); 2.24 ppm ( $\text{CH}_3$ , s).

*Méthyl-4 diméthylamine benzène chrome tricarbonyl (1d)*. La complexation de la *para*-toluidine par le chrome hexacarbonyl donne le complexe correspondant: Rdt. 86%,  $F$  157°C. Son alkylation par  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{NaH}/\text{DMF}$ ) donne **1d**. Rdt. 90%;  $F$  108–110°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.07 ( $\text{CH}_3$ , s); 2.88 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 4.81–5.49 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cr}$ , AB,  $J_{\text{AB}}$  7 Hz).

*Méthyl-4 chloro benzène chrome tricarbonyl (1f)*. Rdt. 56%;  $F$  92°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.57–5.19 ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cr}$ , m); 2.10 ppm ( $\text{CH}_3$ , s).

*(Chloro-3 phényle chrome tricarbonyl)-2 éthanol (2c)*. Rdt. 29%; huile. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3700, 3640 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1980, 1920  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.54–4.78 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$ , m); 3.67 ( $\text{CH}_2\text{O}$ , t ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $J$  6 Hz); 2.31 ppm ( $\text{CH}_2$ , t ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $J$  6 Hz). Masse: 292 ( $M^+$ ; 0.9); 208 ( $M - 3\text{CO}$ ; 0.9); 156 ( $M - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ; 0.5); 108 (100); 97 (44.6); 52 ( $\text{Cr}$ ; 1.2).

*(Chloro-4 phényle chrome tricarbonyl)-2 éthanol (2f)*. Huile. Rdt. 13%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3680, 3620 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1970, 1900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.46 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$ , s); 3.84 ( $\text{CH}_2\text{O}$ , t ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $J$  6 Hz); 2.52 ( $\text{CH}_2$ , t ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $J$  6 Hz); 2.27 ppm ( $\text{OH}$ ). Masse: 292 ( $M^+$ ; 1.2); 208 ( $M - 3\text{CO}$ ; 4.1); 156 ( $M - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ; 12.5); 121 (100); 91 (75.2); 52 ( $\text{Cr}$ ; 11.1).

*(Diméthylamino-3 phényle chrome tricarbonyl)-2 phényle-1 éthanol (3a)*. Huile. Rdt. 48%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3618 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1950, 1870  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) mélange diastéréoisomères: 1.92 ( $\text{OH}$ ); 2.81 et 2.83 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 2.85 ( $\text{CH}_2$ , m); 4.96 ( $\text{CH}$ , m); 4.54–5.55 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cr}$ , m). Masse: 377 ( $M^+$ , 1.5%); 293 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 16%); 241 ( $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ , 39%); 135 (100%); 77 (24%); 52 (20%).

*(Chloro-3 phényle chrome tricarbonyl)-2 phényle-1 éthanol (3c)*. Huile. Rdt. 60%. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.03 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.77 ( $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$ , m); 4.12 ( $\text{CH}$ , m); 2.65 ppm ( $\text{CH}_2$ , d).

(Chloro-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (3f). Huile. Rdt. 26%. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , s); 5.26–5.37 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$ , m); 4.81 (CH, t ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $J$  6 Hz); 2.61 ppm (d,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  6 Hz); 2.18 ppm (OH).

(Chloro-3 phényl chrome tricarbonyle)-2 propénol (5c). Rdt. 32%;  $F$ . 68°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3620 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1920, 1980  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.55 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$  et  $\text{C}=\text{CH}_2$ , m); 4.4 ppm ( $\text{CH}_2\text{O}$ , m). Masse: 3.4 ( $M^+$ ; 13.0); 248 ( $M - 2\text{CO}$ ; 6.4); 220 ( $M - 3\text{CO}$ ; 37.5); 168 ( $M - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ; 2.6); 115 (56); 52 (Cr; 100).

(Chloro-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 propénol (5f).  $F$ . 92°C; Rdt. 16%. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3620(f) ( $\nu(\text{OH})$ ); 1980, 1930  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.82–5.41 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cr}$  +  $\text{C}=\text{CH}_2$ , m); 4.32 ppm ( $\text{CH}_2\text{O}$ , s). Masse: 304 ( $M^+$ ; 6.4); 248 ( $M - 2\text{CO}$ ; 2.5); 220 ( $M - 3\text{CO}$ ; 19.6); 168 ( $M - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ; 9.2); 115 (56.4); 52 (Cr; 100).

Diméthyl-3,4 diméthylamino benzène chrome tricarbonyle (6a). Le diméthyl-3,4 aniline chrome tricarbonyle est obtenu par complexation du précurseur aromatique avec  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Rdt. 100%,  $F$ . 140°C. L'alkylation par  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{NaH}/\text{DMF}$ ) fournit 6a. Rdt. 86%;  $F$  127°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.05 ( $\text{CH}_3$  para, s); 2.24 ( $\text{CH}_3$  méta, s); 2.84 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 4.63–5.60 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$ , m).

Diméthyl-3,4 chloro benzène chrome tricarbonyle (6c). Rdt. 31%;  $F$ . 86°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.38 ( $\text{Cr-C}_6\text{H}_3$ , s); 2.23 ( $\text{CH}_3$ , s); 2.07 ppm ( $\text{CH}_3$ , s).

(Diméthylamino-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (7a). Rdt. 26%. Cristallisé hors solvant  $F$  96°C. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3625  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{OH})$ ); 1950, 1865  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.0 ppm (OH); 2.08 ppm ( $\text{CH}_3$  para, s); 2.50–3 ppm ( $\text{O-CH}_2$ , m); 4.68–5.60 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$ , m). Masse: 315 ( $M^+$ , 2.5%); 231 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 23%); 213 ( $M^+ - 3\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ , 6%); 179 ( $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ , 100%); 148 (67); 134 (44%); 105 (22%); 91 (26%); 77 (33%); 52 (22%).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 éthanol (7c). Huile. Rdt. 18%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3700, 3640 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1980, 1900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.52–5.38 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cr}$ , m); 3.86 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 2.55–2.82 (m,  $\text{CH}_2$ ); 2.13 ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol (8c). Huile. Rdt. 40%. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.33 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.45–5.34 (m;  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}$ ); 5.02 (CH, m); 2.67 (m;  $\text{CH}_2$ ); 2.16 ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).

(Diméthylamino-3 méthyl-4 phényl chrome tricarbonyle)-2 hydroxyméthyl-2 éthanol (9a). Rdt. 20%. Cristallise dans le mélange  $\text{CHCl}_3$  hexane (1/3)  $F$ . 129°C. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3620 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1950; 1865  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2 (OH); 2.11 ( $\text{CH}_3$  para, s); 2.83 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 3.04 (CH, m); 3.95 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ , d,  $J$  4.76 Hz); 4.20 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ , d,  $J$  3.55 Hz); 4.69–5.50 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$ , m). Masse: 345 ( $M^+$ , 2%); 289 ( $M^+ - 2\text{CO}$ ; 1.7%); 261 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 36%); 213 (24); 209 ( $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ , 100%); 179 (37); 160 (37); 148 (36); 134 (53); 91 (33%); 77 (41%); 58 (55%); 52 (31%).

(Chloro-3 méthyl-6 phényl chrome tricarbonyle)-2 hydroxy méthyl-2 éthanol (9c).  $F$ . 92°C; Rdt. 25%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3680, 1620 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1970, 1890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.81–5.17 ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cr}$ , m); 3.95 ( $\text{CH}_2\text{O}$ , m); 2.89 ppm (CH, m); 2.10 ppm ( $\text{CH}_3$ , s). Masse: 336 ( $M^+$ ; 1.2); 280 ( $M - 2\text{CO}$ ; 1.3); 252 ( $M - 3\text{CO}$ ; 25.1); 220 ( $M - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ; 10.8); 152 (88.6); 117 (100); 91 (75.3); 52 (Cr; 74.6).

Diméthylamino-5 indane chrome tricarbonyle (10a). La complexation par  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  de l'amino-5 indane donne le complexe correspondant (100%). L'alkylation par  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{NaH}/\text{DMF}$ ) fournit 10a. Rdt. 90%;  $F$ . 139°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.07–2.69 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ , massif complexe; 2.86 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , s); 4.67–5.77 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cr}$ , m).

*Hydroxyméthyl-1 diméthylamino-6 indane chrome tricarbonyl anti (11a)*. Rdt. 38%; cristallise dans le mélange  $\text{CHCl}_3$ /hexane (1/4);  $F$  75°C. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3622 ( $\nu(\text{OH})$ ); 1955, 1870  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.90–3.22 ( $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$ , massif complexe); 2.53 (OH); 4.68–5.77 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{--Cr}$ , m). Masse: 327 ( $M^+$ ; 4.5%); 271 ( $M^+ - 2\text{CO}$ ; 2%); 243 ( $M^+ - 3\text{CO}$ , 51%); 191 ( $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ ; 90%); 160 (100%); 144 (28%); 115 (56%); 77 (14%); 52 (35%).

## Bibliographie

- 1 G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 813.
- 2 J. Blagg, S. Davies et B. Mobbs, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 619.
- 3 L. Lebibi, J. Brocard et D. Couturier, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 (1982) 357.
- 4 G. Jaouen, S. Top, A. Laconi, D. Couturier et J. Brocard, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 2207.
- 5 J. Brocard, A. Laconi, D. Couturier, S. Top et G. Jaouen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 475.
- 6 W. Jackson, W. Jennings, S. Rennison et R. Spratt, J. Chem. Soc. B, (1969) 1214.
- 7 A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, Org. Magn. Reson., (1980) 426.
- 8 T. Albright et B. Carpenter, Inorg. Chem., (1980) 3092.
- 9 J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret et G. Precigoux, J. Organomet. Chem., 211 (1981) 147.
- 10 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, J. Organomet. Chem. (1983), 255, 317.
- 11 M. Semmelhack, J. Garcia, D. Cortes, R. Farina, R. Hong et B. Carpenter, Organometallics, 2 (1983) 467.
- 12 C. Mahaffy et P. Pauson, Inorg. Synth., 19 (1979) 154.