

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 147–156
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

XXII *. SYNTHÈSE D'ARENES SUBSTITUES PAR ADDITION D'UN NUCLEOPHILE A UN ARENE CHROME TRICARBONYLE PUIS PAR DECOMPLEXATION OXYDANTE DU METAL

J.C. BOUTONNET, L. MORDENTI, E. ROSE, *

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Organique, ERA 127, T. 44-45, 4 Place Jussieu - 75230 Paris Cedex 05 (France)

O. LE MARTRET

Centre de Recherche Roussel-Uclaf, 102 Route de Noisy, B.P. No. 9, 93230 Romainville (France)

et G. PRECIGOUX

Université de Bordeaux I, Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 25 mai 1981)

Summary

The product distribution obtained in addition reactions of $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ to an arenechromium tricarbonyl is studied. The major product obtained after oxidative removal of the metal corresponds to nucleophilic addition on an arene carbon atom which is in an eclipsed position with respect to the carbonyl group of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ unit of the most stable conformer. The synthesis of the corresponding acid represents an example of arenechromium tricarbonyl chemistry applied to synthesis of an organic compound having pharmaceutical properties and which by classical methods could only be synthesized via a multi step process.

Résumé

La distribution des produits formés par addition de $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ sur un arène chrome tricarbonyle (V) a été étudiée. Le produit majoritaire formé (VIIIb) après une décomplexation oxydante du métal, correspond à une addition du nucléophile sur un carbone éclipsé par une liaison $\text{Cr}-\text{CO}$ du conformère le plus stable (VA). La synthèse de l'acide (IXb) représente un exemple de l'application

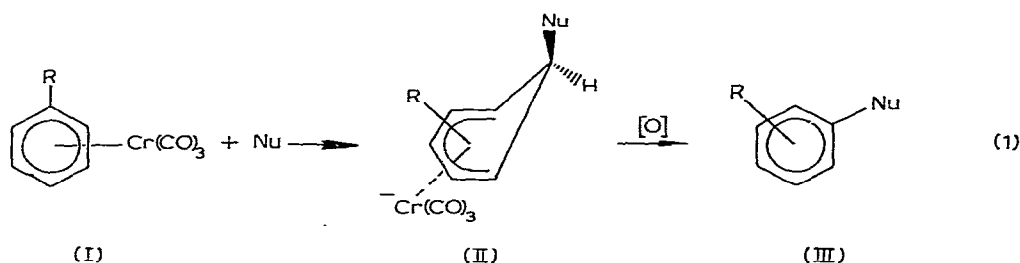
* Article précédent voir réf. 18.

de la chimie des arènes chrome tricarbonyle à la synthèse d'un composé organique possédant des propriétés pharmaceutiques dont l'obtention nécessite de nombreuses étapes par les voies usuelles.

Introduction

De nombreux arènes substitués par la chaîne $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ possèdent d'intéressantes propriétés pharmaceutiques. En particulier, le dérivé de l'indane (IXb), substitué en position C(1) par le groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ et en position C(5) par la chaîne $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ présente des propriétés pharmacologiques et a été synthétisé chez Roussel-Uclaf. De manière à obtenir ce composé par une séquence réactionnelle comportant le minimum d'étapes, l'étude de la régiosélectivité de l'addition du nucléophile $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ sur un arène chrome tricarbonyle a été entreprise.

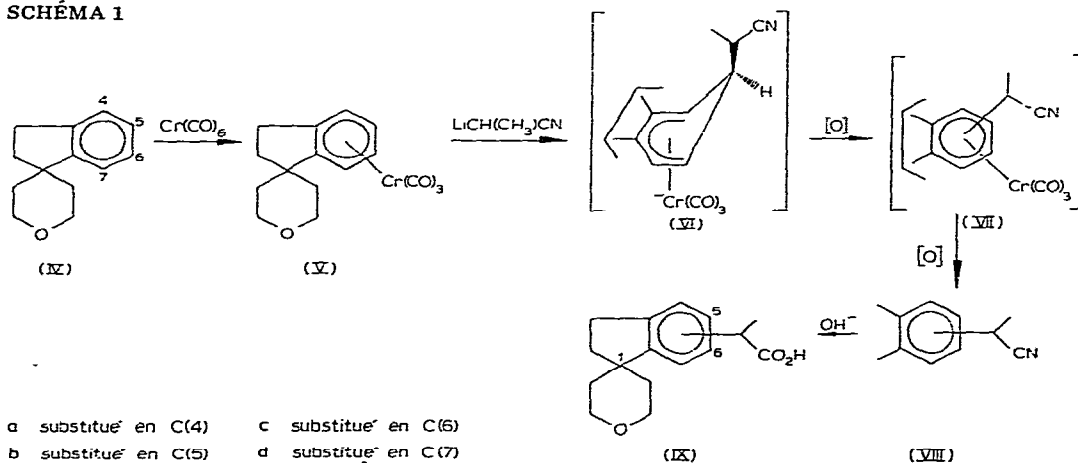
L'étude de l'action d'un nucléophile Nu sur un η^6 -arène chrome tricarbonyle (I) [1] montre qu'il se forme facilement un η^5 -cyclohexadiényl chrome tricarbonyle (II) [2d] dont l'oxydation douce fournit l'arène substitué correspondant (III) (éq. 1) [1,2].



Quelques applications de cette réaction à la synthèse de composés organiques dont l'obtention est difficile sinon inaccessible par les voies classiques ont été décrites [2a,2f,2g,2h,3,4,5].

On admet actuellement que la régiosélectivité d'attaque d'un nucléophile sur

SCHÉMA 1



a substitué en C(4)

c substitué en C(6)

b substitué en C(5)

d substitué en C(7)

un arène chrome tricarbonyle est contrôlée non seulement par la nature des substituants de l'arène, mais surtout par la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [6].

Description des résultats

Le complexe arène chrome tricarbonyle (V) a été préparé par chauffage de l'arène IV (cf. partie expérimentale) et de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à reflux dans le diglyme, en utilisant l'appareil de Strohmeier (cf. réf. 9). L'action du lithien du propionitrile [10] sur le complexe V fournit l'anion VI que nous n'avons pas isolé. Cet anion VI* traité par au moins 2.5 équivalents d'iode [2d], livre le mélange des arènes substitués VIII dont l'hydrolyse fournit le mélange des acides IX. La distribution des produits de la réaction a été étudiée en fonction de la nature du solvant, de la température et du nucléophile. Les différents essais réalisés sont résumés dans le Tableau 1. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant comme solvant de l'HMPT ou un mélange à volumes égaux de THF et de HMPT (essais 2, 3). Les acides IX sont obtenus d'une manière reproductible avec un rendement de 54% à partir de l'arène chrome tricarbonyle (V), selon la séquence $\text{V} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{IX}$ indiquée au Schéma 1. Les proportions des différents isomères IX ont pu être déterminées par chromatographie liquide haute pression (HPLC)**. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2 et indiquent que l'isomère majoritaire obtenu (IXb) correspond à une addition régiosélective (79%) en C(5) de l'anion $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ sur l'arène chrome tricarbonyle (V).

L'identification des différents isomères a pu être réalisée, car les isomères IXb (F 162°C) et IXc (F 147°C) ont été synthétisés par ROUSSEL-UCLAF par des voies chimiques indépendantes de celle utilisée dans cette étude et l'isomère IXa a été obtenu pur par HPLC [7b]. Les résultats résumés dans le Tableau 2 montrent que la meilleure régiosélectivité de l'addition du nucléophile $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ sur le complexe V est aussi obtenue en utilisant comme solvant de l'HMPT ou un mélange à volumes égaux de THF et de HMPT. L'acide majoritaire (IXb) obtenu correspond à celui qui possède des propriétés pharmaceutiques [7a]. L'utilisation d'un autre nucléophile, tel $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{-t-Bu}$ n'a amélioré ni le rendement de la réaction, ni la régiosélectivité.

L'étude radiocristallographique entreprise sur le complexe V a permis de localiser tous les atomes lourds (C, O, Cr) et montre que le trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ éclipse les carbones C(3a), C(5) et C(7) de l'arène (Fig. 1). Néanmoins, l'affinement des coordonnées atomiques ne conduit pas à un facteur résiduel suffisamment bas, aussi ne peut-on pas exclure l'existence d'une deuxième conformation répartie statistiquement et dont la probabilité de présence serait faible. Une étude plus précise sera envisagée si l'obtention d'un cristal de meilleure qualité diffractante est possible.

Le spectre RMN du proton du complexe V dans l'acétone- d_6 indique que les quatre protons aromatiques se présentent sous forme de deux doublets et de

* Il n'a pas été possible d'oxyder l'anion VI en complexe VII [cf. 2d].

** L'étude en chromatographie liquide haute pression a été effectuée sur un appareil WATERS, λ 275 nm, débit 60 ml/h, colonne Lichrospher SI 100, 5 μ , L 20 cm, ϕ 4.6 mm, P 50 à 60 atm; l'éluant utilisé est du CHCl_3 R.P. normapur stabilisé à 0.5% EtOH, hexane, AcOH dans les proportions 60/40/0.1. La proportion des acides isomères obtenus (IX) représente la surface des pics en HPLC et correspond aux pourcentages des différents isomères si on admet que les acides détectés ont la même absorption à 275 nm ou à 254 nm.

TABLEAU 1
ACTION D'UN ANION SUR LE COMPLEXE V

Essais	Solvant	anion	T(°C)/ t (min)	Rendement (%) par rapport à V	
				en arène IV	en acide IX
1	THF	CH(CH ₃)CN	-78/30; 20/90	36	33
2	THF HMPT ^a	CH(CH ₃)CN	-5/90	35	54.5
3	HMPT	CH(CH ₃)CN	-5/90	12	54
4	THF HMPT ^a	CH(CH ₃)CO ₂ -t-Bu	0/120	13	36

^a Volumes égaux de THF et de HMPT.

TABLEAU 2
PROPORTION DES ACIDES ISOMÈRES OBTENUS IX

Essai	Rendement (%)			Autres produits
	IXa	IXb	IXc	
1	5	77	10	8
2	3	79	12	6
3	15	74	9	2
4	19	43	4	34

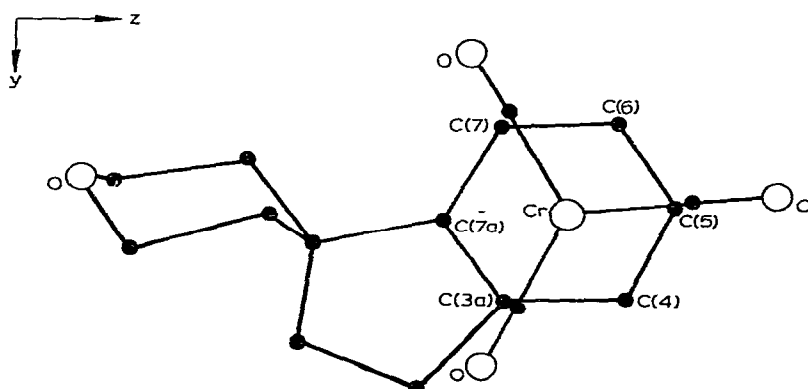


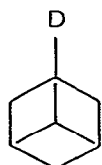
Fig. 1. Projection de la molécule suivant l'axe x de la maille cristalline.

deux triplets: 1 H à 5.77 ppm, d, J 6.4 Hz (H (7)); 1 H à 5.67, t, J 5.3 (H(5)); 1 H à 5.40, d, J 6.4 (H(4)) et 1 H à 5.23, t, J 6 (H(6)).

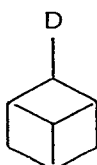
Interprétation des résultats

Rappelons tous d'abord quelques résultats de la littérature. (1) il a été montré qu'à l'état solide, quand un arène chrome tricarbonyle est substitué par un groupe donneur D (Me, OMe, NMe₂, NEt₂) [11–12], l'un des groupes CO du trépied Cr(CO)₃ éclipse le groupe donneur D et les positions *méto* correspondantes (conformation Xa).

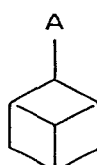
(2) En solution, l'addition d'un nucléophile Nu sur le toluène chrome tricarbonyle (D = Me) s'effectue majoritairement en *mé*ta du groupe méthyle [2a] (Tableau 3).



(Xa)



(Xb)



(XI)

Lorsqu'un groupe alkyle très encombré substitue l'arène, l'arène chrome tricarbonyle correspondant préfère adopter une conformation proche de Xb [6b]. L'attaque d'un nucléophile s'effectue alors majoritairement en *para* de ce groupe [2i].

(3) Réciproquement, lorsqu'un arène est monosubstitué par un groupe accepteur d'électrons A, le complexe arène chrome tricarbonyle correspondant (XI) présente les propriétés suivantes; à l'état solide, aucun des groupes CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ n'éclipse le groupe A [12]; et en solution, ce complexe subit l'addition d'un nucléophile majoritairement en position *para* [2i].

(4) Si le complexe X est décrit en solution par l'équilibre $\text{Xa} \rightleftharpoons \text{Xb}$, la population x du conformère (Xa) a été calculée récemment par étude du spectre RMN du proton [6b], ces auteurs ont par ailleurs remarqué qu'il existe une corrélation entre le conformère le plus stable d'un arène chrome tricarbonyle et le site d'addition privilégiée d'un nucléophile sur un tel complexe. Cette corrélation peut être rationalisée en terme d'orbitale moléculaire ou de densité électronique, mais conduit ces auteurs à suggérer que les énergies d'activation $\Delta G_A^\ddagger$ et $\Delta G_B^\ddagger$ correspondant à l'addition d'un nucléophile sur les conformères Xa et Xb sont comparables [6a,b].

(5) Enfin dans le cas des bis(*o*-dialkyl benzène) chrome tricarbonyle, il a été montré qu'à l'état solide, l'un des CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ éclipse le groupe alkyle le moins encombré [13].

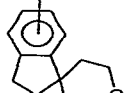
Toutes ces données mettent en relief qu'il était possible dans le cas du complexe V de prévoir une addition préférentielle du nucléophile $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ en C(5): par l'étude du spectre RMN du proton du complexe V, et par les résultats de l'étude radiocristallographique du complexe V.

TABLEAU 3

RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE L'ADDITION D'UN NUCLÉOPHILE Nu SUR LE (TOLUÈNE) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [2a]

Nu	Rendements en produits (%)		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
CH_2CN	30	56	2
$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-t-Bu}$	25	64	0
CMe_2CN	1	92	2
$\text{CMe}_2\text{CO}_2\text{-t-Bu}$	3	93	0

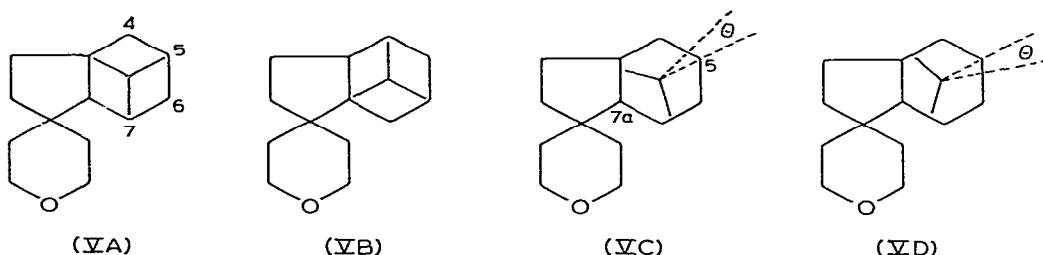
TABLEAU 4
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS AROMATIQUES D'INDANES CHROME TRICARBONYLE

	H(4)(d)	H(5)(t)	H(6)(t)	H(7)(d)	$\Delta\delta_{4-5}$	$\Delta\delta_{5-6}$	$\Delta\delta_{6-7}$	réf.
	5.20	5.39	5.04	5.49	-0.19	+0.35	-0.45	8
	5.11	5.34	4.95	5.61	-0.23	+0.39	-0.66	8
	5.40	5.67	5.23	5.77	-0.27	+0.44	-0.54	ce travail

(1) Etude RMN du proton du complexe V

Par analogie avec les déplacements chimiques de dérivés de l'indane chrome tricarbonyle décrits dans la littérature, il nous est possible d'affecter à chaque proton aromatique du complexe V son déplacement chimique (Tableau 4). Les valeurs indiquées dans le Tableau 4 montrent que la différence des déplacements chimiques des protons H(5) et H(6) des différents indanes augmente lorsque l'effet stérique en C(1) de l'indane devient plus important.

Par application de la relation reliant la différence de déplacements chimiques de protons d'arènes chrome tricarbonyle à la population x d'un conformère, il est possible de calculer x_A , la population du conformère V_A . En effet $\langle \delta_{H(5)} - \delta_{H(6)} \rangle = (2x - 1) \Delta\delta_{\max}$ [6b], nous trouvons $5.67 - 5.23 = (2x - 1) 0.88^*$ soit $x_A = 75\%$; de même à partir des protons 4, 5 et 6, 7 nous trouvons respectivement x_A 65% et x_A 80%, soit un x_A moyen égal à 73%. Dans ce cas, si la



différence d'énergie entre les deux états de transition des deux conformères (VA et VB) est à peu près égale à la différence d'enthalpie libre ΔG_{A-B} entre ces deux conformères (VA et VB), les proportions des produits d'arrivée sembleront ne dépendre que de ΔG_{A-B} et on peut s'attendre à obtenir 73% d'addition en C(5). Remarquons en effet que $^-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ attaque le complexe V surtout en position C(5) (79%).

Une autre interprétation du spectre RMN du proton est cependant possible: le complexe V adopterait en solution une conformation du type VC ou VD où θ représente l'angle que fait la projection de l'un des CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur l'arène avec l'axe C(7a)—C(5) [6d].

(2) Etude radiocristallographique

L'étude radiocristallographique du complexe V indique que le carbone C(5) est éclipsé par l'un des CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$, en accord avec les résultats RMN ^1H . Ce résultat était prévisible d'après ce qui a été décrit (vide supra) sur les (*o*-dialkylbenzène) chrome tricarbonyle. En effet, si nous assimilons l'arène du complexe V à l'*ortho* *t*-butyltoluène $\text{Cr}(\text{CO})_3$: le groupe CH_2 benzylique du complexe V joue le rôle d'un groupe méthyle ou d'un groupe alkyle peu encombré, c'est un groupe donneur et il devrait être éclipsé ainsi que les carbones C(5) et

* $\Delta\delta_{\max}$ 0.88 ppm dans l'acétone et représente la différence de déplacements chimiques des protons du tri-*t*-butyl-1,3,5 benzène $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et du mésitylène $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [6b]. Le terme complémentaire (*m-o*) compl introduit dans l'équation $\langle \delta_3 - \delta_2 \rangle = (2x - 1) \Delta\delta_{\max} + (\textit{m-o}) \text{ compl}$ [6b] est pratiquement nul dans le cas où l'arène est substitué par un groupe alkyle. Ce terme tiend compte des effets de substituants sur un arène $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

C(7) par les 3 groupes CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [14,15]; et l'autre carbone benzylique tertiaire en C(1) joue le rôle d'un groupe *t*-butyle ou d'un groupe alkyle très encombré, et il ne devrait pas être éclipsé par l'un des groupes CO du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [16].

Conclusion

Cette étude montre que le produit majoritaire obtenu lors de l'addition d'un nucléophile sur un (arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ *ortho*-disubstitué (V), suivie d'une décomplexation oxydante du métal, correspond à une addition du nucléophile sur un carbone éclipsé par une liaison $\text{Cr}-\text{CO}$ du conformère le plus stable comme dans le cas des (arène) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ monosubstitués [6]. Par ailleurs, la synthèse de l'acide IXb représente un exemple de l'application de la chimie des arènes chrome tricarbonyle à la synthèse d'un composé organique qui possède d'intéressantes propriétés pharmaceutiques et dont l'obtention nécessite un grand nombre d'étapes par les voies usuelles.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil JEOL C6 GHL et FX 60. Les spectres de masse ont été effectués au Centre de Spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie, les spectres IR sur un appareil Beckman IR 4240 et les analyses centésimales au Centre de Microanalyse Roussel-Uclaf.

Préparation du 2,2',3,3',5',6'-hexahydrospiro-[1H-indène-1,4'[4H]pyranne], composé IV [7e]

(a) A une solution de 0.2 mole de cyanotétrahydropyran-4 ylidène acétate d'éthyle [17] dans 300 ml d'éther on ajoute en 45 min 0.2 mole de bromure de phénylmagnésium en solution étherée (0.85 N). On maintient le reflux pendant 90 min et on verse sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. Par évaporation du solvant on recueille 52.95 g de cyano(4-phényltétrahydropyran-4 yl) acétate d'éthyle (Rdt. 96.9%) souillé d'un peu de biphenyl mais utilisable ainsi pour le stade suivant. Par recristallisation dans l'éther isopropylique on obtient le produit pur; F 70°C. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ $M = 273.32$; IR (CHCl_3): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1741 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2247 cm^{-1} .

(b) On porte à reflux pendant 23 h une solution de 50.8 g de l'ester précédent dans 300 ml d'éthylène glycol contenant 50 ml d'eau et 50 g de KOH. On verse dans 1200 ml d'eau glacée, on filtre, on acidifie par HCl, on extrait par de l'éther et on sèche la phase organique qu'on distille à sec. On obtient ainsi 34.18 g d'acide (4-phényl tétrahydropyran-4 yl) acétique; F 99°C (Rdt. 83.5%). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ M : 220.26. IR (CHCl_3): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1712 cm^{-1} .

(c) On chauffe 29 g de l'acide ci-dessus dans 600 ml d'acide polyphosphorique à 84% pendant 2 h à 110°C, puis on verse sur 1800 g de glace. On extrait par mélange d'éther et de dichlorométhane 90/10, on sépare la phase organique, on la sèche et on distille à sec. Le résidu est recristallisé dans le méthanol. On obtient 21.7 g (Rdt. 81%) de 2',3',5',6'-tétrahydrospiro-[1H-indène-1,4'[4H]pyran] 3(2H)-one; F 144°C. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ $M = 202.24$. IR (CHCl_3) $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1715 cm^{-1} .

(d) On porte à reflux un mélange de 20.06 g de la cétone précédente, 300 ml

d'éthylglycol, 14.5 g de KOH, 14.5 moles d'eau, 20 ml d'hydrate d'hydrazine et on obtient après 1/2 h une solution homogène. On distille à pression ordinaire jusqu'à ce que la température intérieure atteigne 190–195°C. On maintient la réaction encore 3 h à reflux. On verse sur 1200 g de glace, on ajoute le distillat et on extrait plusieurs fois par de l'éther. On chasse le solvant et on recueille 18.47 g de 2,2',3,3',5',6'-hexahydrospiro-[1H-indène-1,4'[4H]pyranne] (IV); *F* vers 40°C (Rdt. 98.9%). $C_{13}H_{16}O$ *M* = 188.26. RMN ($CDCl_3$) (ppm): 4 H (ArH) 7.05(s); 4 H (OCH_2) 3.60(m); 2 H ($ArCH_2$) 2.80 (t, *J* = 7.5 Hz); 2 H ($ArCH_2CH_2$) 1.95 (t, *J* 7.5 Hz); 4 H (OCH_2CH_2) 1.6(m).

Préparation de l'arène chrome tricarbonyl V: [3a,4,5,6,7,7a]2,2',3,3',5',6'-hexahydrospiro [1H-indène-1,4'(4H)-pyran] tricarbonyl chrome

A une solution du dérivé de l'indane IV (14.286 mm, 2.686 g) dans le diglyme dégazé (20 ml) on ajoute $Cr(CO)_6$ (14.286 mmoles, 3.144 g). Après un reflux de 3 h sous argon dans un appareil de Strohmeier ou dans un bicol surmonté par un réfrigérant dont le diamètre intérieur est de 60 mm, le mélange réactionnel est filtré sur célite puis évaporé sous vide. Une recristallisation dans l'acétone fournit le complexe V. *F* 186°C (Rdt. 90%): $C_{16}H_{16}CrO_4$ *M* = 324.3. IR ($CHCl_3$): 1970 et 1890 cm^{-1} . RMN (CD_3)₂CO (ppm): 4 H ArH de 5.00 à 4.60: 1 H 5.77 (d, *J* 6, 4 Hz); 1 H 5.67 (t, *J* 5.3 Hz); 1 H 5.40 (d, *J* 6.4 Hz); 1 H 5.23 (t, *J* 6 Hz); 4 H OCH_2 : 3.60 (m, 2 H $ArCH_2$: 2.80 (m); 6 H entre 1.38 et 2.30.

Préparation des acides IX

L'action de $LiCH(CH_3)CN$ obtenu par les méthodes usuelles [10] sur un équivalent du complexe V à -5°C sous argon dans un mélange THF et HMPT à volumes égaux, livre une solution jaune orange. On laisse revenir à température ordinaire et on agite à cette température pendant 1 h. On ajoute alors à basse température de l'iode en excès (4 équivalents) et on laisse revenir à température ordinaire. On agite 12 h. Une extraction à l'éther, suivie d'une extraction en milieu acide puis en milieu neutre de la phase organique livre un brut réactionnel qui est séché, puis chromatographié sur colonne de silice. L'élution avec le mélange Et_2O /éther de pétrole 10/90 fournit l'arène IV et avec le mélange éther/éther de pétrole 40/60 les nitriles VIII dont l'hydrolyse à reflux pendant 20 h dans la potasse éthanolique (1 ml EtOH et 0.75 ml NaOH à 30%) livre après extraction habituelle le mélange des acides IX avec un rendement reproductible de 54 à 55% à partir de l'arène chrome tricarbonyl V. Une chromatographie liquide haute pression effectuée sur un mélange de ces acides indique que les isomères en C(4), C(5) et C(6) se trouvent dans les proportions respectives suivantes: 3, 79 et 12% (Tableau 1 et 2). Les acides isomères IX substitués en C(5) et C(6) ont été synthétisés par d'autres voies chimiques [7d]. L'acide isomère IXa substitué en C(4) a été obtenu pur par HPLC [7b]. Les acides IXa, IXb et IXc présentent des spectres RMN du proton semblables. RMN ($CDCl_3$) (δ , ppm): 3 H ArH 7.30(m); 5 H OCH_2 et $Ar-CHMe(CO_2H)$ entre 3.05 et 3.68(m); 2 H $ArCH_2$ 2.95 (t, *J* 7.5 Hz); 6 H- OCH_2 et $ArCH_2CH_2$ entre 1.20 et 2.00; 3 H-Me 1.50 (d, *J* 6.7 Hz). Spectre de masse: M^+ = 260. UV (EtOH); IXa: min 243 (170); max 265 (780); max 273 (770). IXb: min 245 (260); ép 262 (1010); max 268 (1340); min 273 (770); max 276 (1720). IXc: min 245 (200); ép 262 (870); max 270 (1300); min 274 (750); max 277 (1670). *F*(°C): IXa 157; IXb 162; IXc 147.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur J. Levisalles, Monsieur R. Bucourt, Monsieur E. Toromanoff pour leurs suggestions et leurs encouragements, Monsieur J. Cerede pour son aide, le Centre National de la Recherche Scientifique et Roussel-Uclaf pour leurs soutiens financiers. L'un des auteurs, E.R. remercie Monsieur Bucourt pour l'avoir accueilli en stage post-doctoral dans les laboratoires de Recherche de Roussel-Uclaf.

Bibliographie

- 1 R.J. Card et W.S. Trahanovsky, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1973) 3823.
- 2 (a) M.F. Semmelhack, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 36; (b) M.F. Semmelhack, H.T. Hall, M. Yoshifuji et G. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1247; (c) M.F. Semmelhack et M. Yoshifuji, *ibid.*, 98 (1976) 6387; (d) M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr, R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu et J. Clardy, *ibid.*, 101 (1979) 3525; (e) M.F. Semmelhack et G. Clark, *ibid.*, 99 (1977) 1675; (f) M.F. Semmelhack, W. Seufert et L. Keller, *ibid.*, 102 (1980) 6586; (g) M.F. Semmelhack, J.J. Harrison et Y. Thebtaranonth, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3275; (h) M.F. Semmelhack, Y. Thebtaranonth et L. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 959; (i) M.F. Semmelhack, G.R. Clark, R. Farina et M. Saeman, *ibid.*, 101 (1979) 217.
- 3 A.P. Kozikowski et K. Isobe, *Chem. Commun.*, (1978) 1076.
- 4 G. Jaouen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 59.
- 5 R.P.A. Sneed, *Organochromium Compounds*, Academic Press, 1975.
- 6 (a) A. Solladié-Cavallo et G. Wipff, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3047; (b) A. Solladié-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426; (c) T.A. Albright et B.K. Carpenter, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3092; (d) Communication personnelle du Dr. A. Solladié-Cavallo.
- 7 (a) Brevet Roussel-Uclaf déposé le 31 Aout 1970 No. 2.101.148; (b) Etude Roussel-Uclaf réalisée par M. Gasc (IXa: $F = 157^{\circ}\text{C}$); (c) Etude radiocristallographique effectuée par G. Precigoux. (d) Etude Roussel-Uclaf; (e) Le composé IV a été synthétisé chez Roussel-Uclaf par J. Cerede.
- 8 D.E.F. Gracey, W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1210.
- 9 W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2490.
- 10 P. Savignac et H. Normant, *Tetrahedron*, 32 (1976) 455.
- 11 (a) O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 223; (b) G. Huttner, E.O. Fischer, R.D. Fischer, O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 288; (c) F. van Meurs et H. Van Kossningsveld, *ibid.*, 131 (1977) 423; (d) O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 822; (e) J.Y. Saillard, D. Grandjean, P. Le Maux et G. Jaouen, *Nouveau J. de Chimie* 5 (1981) 153; (f) J.Y. Saillard, R. Lissillour et D. Grandjean, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 365 cf. réf. citées.
- 12 O.L. Carter, A.T. McPhail et G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1619.
- 13 (a) Y. Dusauroy, J. Protas et J. Besançon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 281; (b) Y. Dusauroy et C. Lecomte, *ibid.*, 63 (1973) 321.
- 14 (a) F. Van Meurs, J.M. Van der Toorn et H. Van Bekkum, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 341; (b) W.R. Jackson, W.B. Jennings, S.C. Rennison et R. Spratt, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1214.
- 15 R.V. Emmanuel et E.W. Randall, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 3002.
- 16 W.R. Jackson, W.B. Jennings, et R. Spratt *Chem. Commun.*, (1970) 593.
- 17 D. Kohlbech, E. Cerkovnikov, A. Rezek et M. Piantanida, *Ann.*, 532 (1937) 69.
- 18 M. Rudler-Chauvin et H. Rudler, *J. Organometal. Chem.*, 212 (1981) 203.