

Journal of Organometallic Chemistry, 363 (1989) 297–309
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09512

Substitutions nucléophiles aromatiques S_NAr de fluorobenzènetricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch ^{*}, Eric Rose, Assia Semra, Laurent Mignon,
 Jésus Garcia-Oricain,

*Laboratoire de Chimie Organique, Université P. et M. Curie, UA 408 Tour 45,
 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 (France)*

et Caroline Knobler,

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université P. et M. Curie, UA 419,
 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 30 juillet 1988)

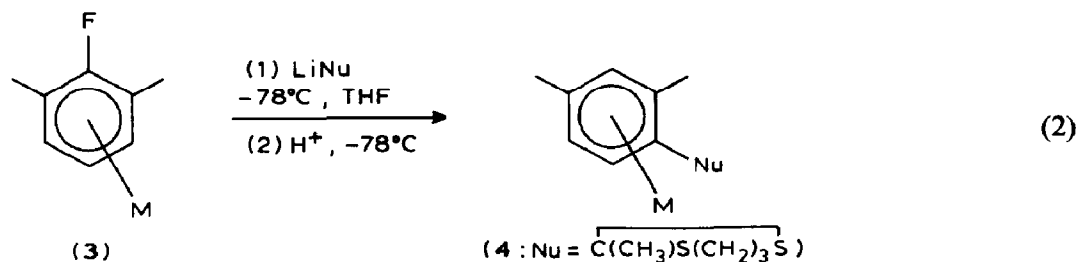
Abstract

cine and *tele*-nucleophilic aromatic substitutions occur upon treatment of fluoro-benzenetricarbonylchromium complexes with a carbanion followed by acid treatment.

Résumé

Des substitutions nucléophiles aromatiques *ciné* et *télé* se produisent lors de l'action de carbanions sur des benchrotrènes fluorés suivie d'un traitement acide.

Nous avons rapporté dans les deux articles précédents [20] que l'action de nucléophiles sur des chlorobenzènetricarbonylchrome, suivie d'un traitement acide fournit de nouveaux complexes résultant d'une substitution nucléophile aromatique S_NAr du chlore en les positions *ortho*, *méta* ou *para* du chlore (S_NAr *ciné* [1], *méta-télé* [2a] et *para-télé* [2b]. L'objet de cet article consiste à décrire les premiers résultats que nous avons obtenus avec des fluorobenzènetricarbonylchrome, d'une part avec le fluoro-3 toluène dont la réactivité avait été également mise en relief dans la littérature vis à vis d'une S_NAr *ipso* [3] et d'autre part avec le diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome dont la structure radiocristallographique a été réalisée.

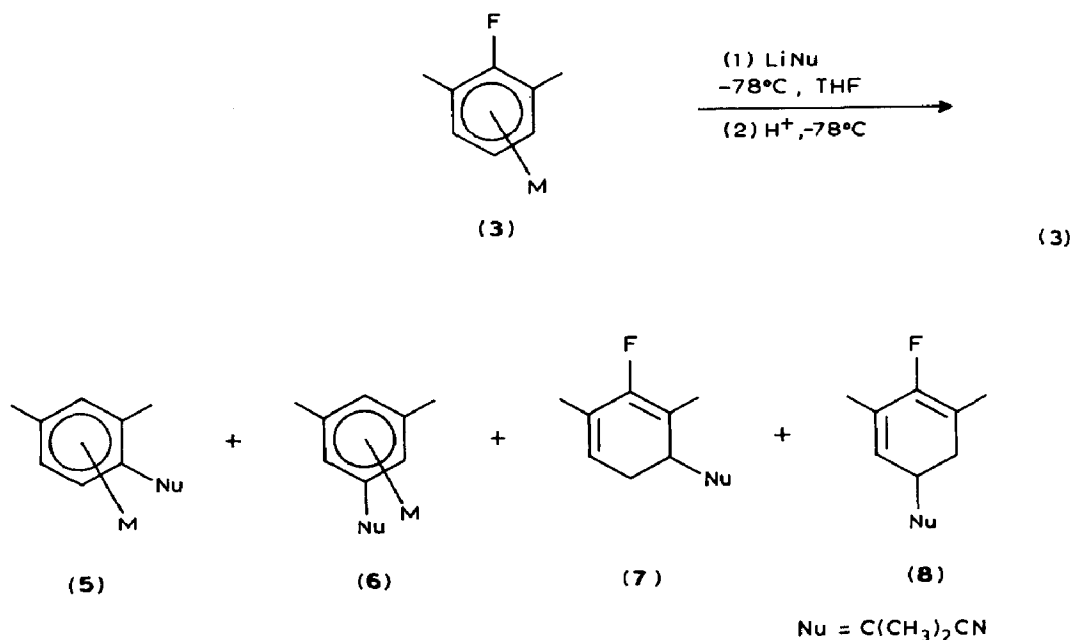


L'action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le complexe 3 en solution dans le THF à -78°C , suivie d'un traitement acide, conduit dans les mêmes conditions aux benchrotrènes 5 (Rdt. 26%), 6 (16%) et aux cyclohexadiènes 7 (15%) et 8 (25%) (éq. 3). La même réaction, effectuée en solution dans le THF en présence de 5 équivalents de HMPT conduit aux cyclohexadiènes 7 et 8 (1/3), au complexe 6 (14%) et au complexe de départ 3 (30%).

Interprétation des résultats

L'addition du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur le *méto*-fluorotoluénetricarbonylchrome (1) est régiosélective: il s'agit d'une addition réversible d'un nucléophile qui conduit uniquement au produit de substitution nucléophile aromatique *méto-télé* (éq. 1) comme dans le cas de l'analogue chloré [20a].

L'addition irréversible du lithio-2 méthyl-2 dithiane-1,3 [7] sur le diméthyl-2,6 fluorobenzénetricarbonylchrome (3) conduit aussi uniquement au produit résultant d'une $S_N\text{Ar}$ *méto-télé* (éq. 2). L'addition de cet anion tertiaire s'effectue en la position la plus encombrée, contrairement au cas du dérivé chloré correspondant [1b].



Par contre, l'addition réversible du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le complexe **3** n'est pas régiosélective: le benchrotrène **5** et le cyclohexadiène **7** résultent d'une S_NAr *méta-télé* et le benchrotrène **6** et le cyclohexadiène **8** d'une S_NAr *para-télé*. En présence d'HMPT, cette addition devient presque régiosélective et conduit au

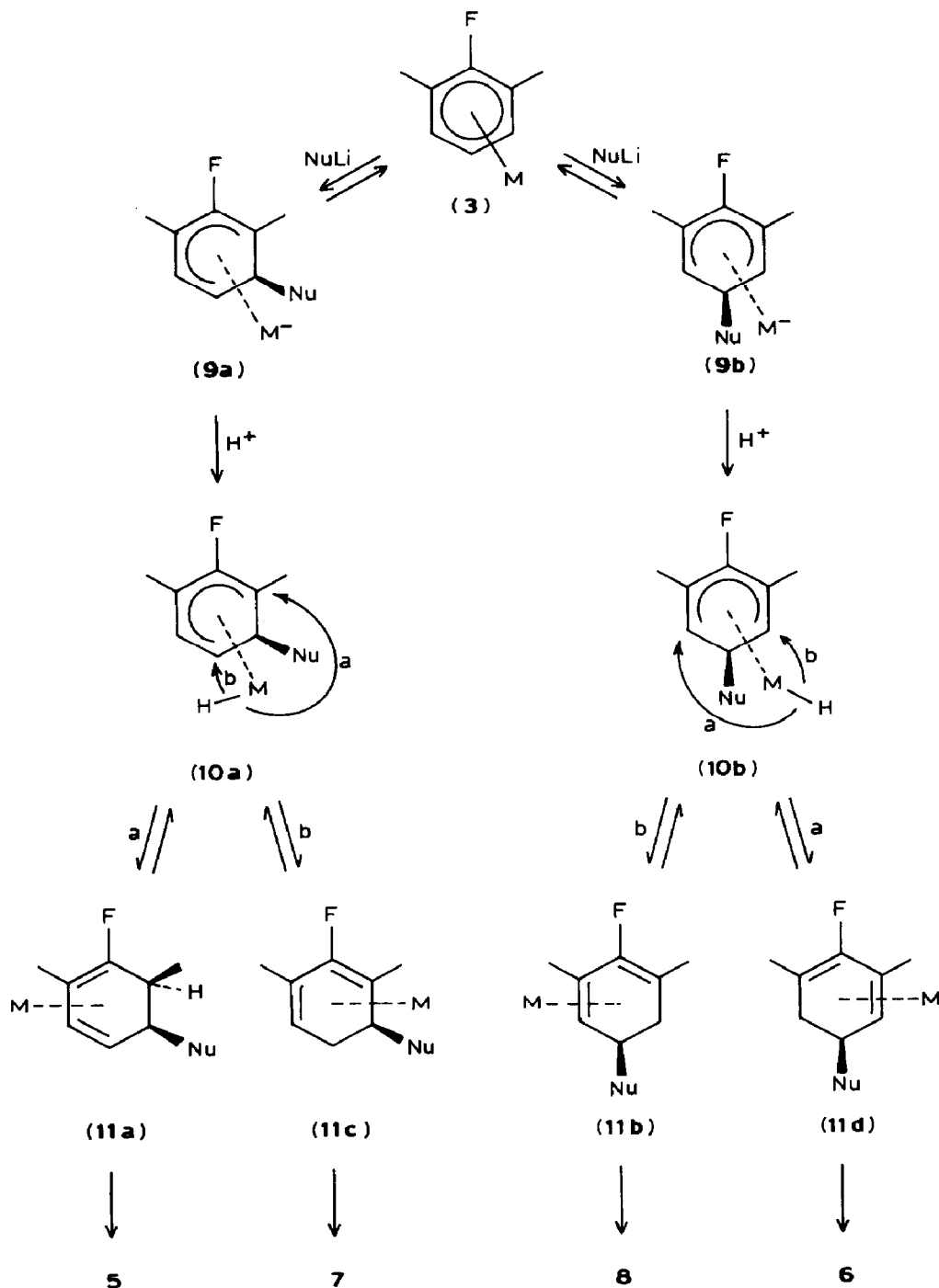
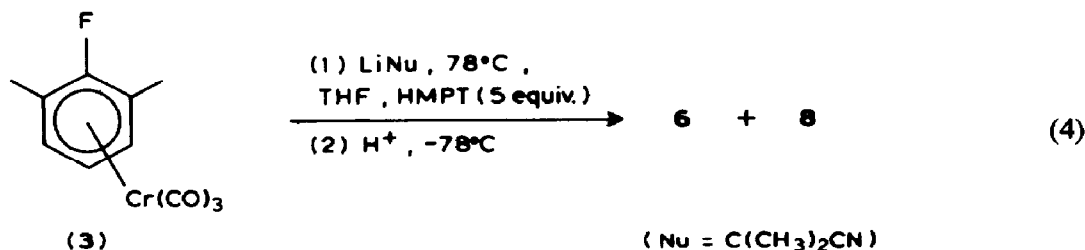


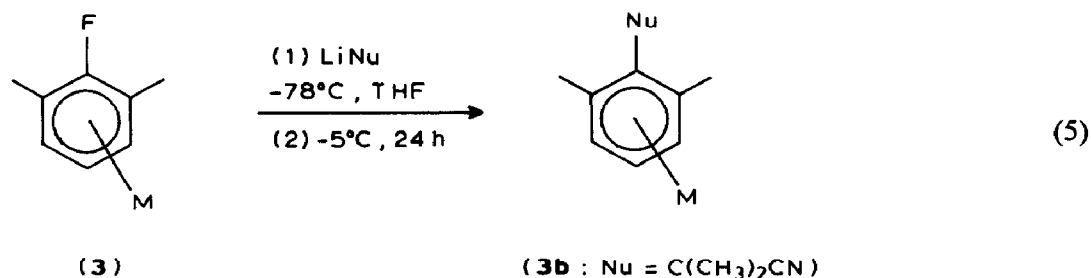
Schéma 1.

complexe **6** et au cyclohexadiène **8** (S_NAr *para-télé*) contaminé par l'isomère **7** (éq. 4).



Cet ensemble de données pourrait suggérer que les composés **5**, **7** et **6**, **8** (éq. 3) résultent d'une réaction sous contrôle thermodynamique *. Les proportions des composés **5**, **7** et **6**, **8** dépendraient surtout des stabilités relatives des intermédiaires **9a** et **9b** (Schéma 1), explication déjà proposée dans la littérature [7].

Il est à noter toutefois, que lorsque la réaction est conduite en solution dans le THF, il n'a pas été possible de mettre en évidence un changement notable des proportions des composés **5**, **6**, **7** et **8** au bout de temps très courts et qu'inversement, si la réaction est poursuivie pendant des temps de plus en plus longs, ou si la réaction est effectuée à des températures plus élevées, le mélange réactionnel évolue différemment avec formation uniquement du complexe **3b** après 24 h (S_NAr *ipso*) (éq. 5, où M = Cr(CO)₃).

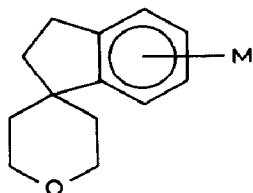


Cependant, dans la littérature, trois cas ont été rapportés pour lesquels une évolution des produits formés est notée au cours de temps lors de l'addition de carbanions sur le chlorobenzène [9], sur le diméthoxy-1,4 naphthalène [10] et sur la *N*-méthyl-tétrahydro-1,2,3,4 quinoléine tricarbonylchrome [7b]. Il avait aussi été mentionné dans la littérature que la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile sur un benchrotrène était difficile à prévoir, en particulier dans le cas de complexes présentant des conformations décalées: naphthalène, vératrole, *t*-butylbenzène-Cr(CO)₃ par des études théoriques [12] et par RMN ¹H [13,14]; c'est aussi le cas du complexe **3**.

Ces données sont à opposer aux résultats que nous avons précédemment obtenus lors de l'étude d'un benchrotrène non halogéné: le complexe **12**. En effet, nous avons montré que la régiosélectivité de l'addition d'un α-cyano ou d'un α-alkoxycarbonylcarbanion sur ce complexe ne dépendait ni du solvant (THF,

* Une étude est en cours pour mettre en évidence d'une manière définitive ce contrôle.

THF/HMPT), ni de la température de la réaction. Nous avons conclu que, dans le cas du complexe **12**, la réaction évoluait sous contrôle cinétique, le contrôle de



(**12**, $M = Cr(CO)_3$)

charge devant être un facteur prépondérant. C'est pourquoi nous avons proposé que la régiosélectivité de l'addition d'anions stabilisés dépendait entre autres de la conformation du trépied $Cr(CO)_3$. Par conséquent, un anion secondaire stabilisé devait réagir majoritairement sur un carbone portant un hydrogène qui subissait le plus faible blindage de complexation * et (ou) qui résonnait au champ le plus faible [8,14]. Les résultats partiels que nous obtenons maintenant indiquent qu'il en est autrement dans le cas des fluorobenchrotrène.

Mécanisme de formation des composés **5**, **6**, **7** et **8**

La formation de ces complexes a été expliquée [2,15] en faisant intervenir des η^4 -cyclohexadiènes et des hydrures d' η^5 -cyclohexadienyl chrome intermédiaires (Schéma 1). Le nucléophile s'additionne réversiblement soit en *méto*, soit en *para* du fluor pour conduire aux anions **9a** et **9b** qui sont piégés par CF_3CO_2H pour conduire aux hydrures de chrome **10a** et **10b**. Par élimination réductrice, quatre η^4 -cyclohexadiènes-tricarbonylchrome **11a–11d** peuvent se former. Pour une raison encore inconnue, les cyclohexadiènes **11b** et **11c** libèrent l'entité tricarbonylchrome et donnent les cyclohexadiènes **8** et l'hydruire migre selon la flèche b du Schéma 1. Si l'hydruire migre selon la flèche a, les cyclohexadiènes **11a** et **11d** représentent des précurseurs d'hydrures de chrome résultant de l'addition oxydante de l'hydrogène *endo* en *ortho* du fluor qui livrent les complexes **5** et **6** par élimination d'HF.

Etude conformationnelle du complexe **3**

En solution dans l'acétone- d_6 , le spectre RMN 1H du complexe **3** présente un multiplet intégrant pour un proton à 5.34 ppm (H4) et un multiplet intégrant pour deux protons à 5.54 ppm (H3,5). La population x du conformère qui éclipse le fluor, donnée par l'équation $\delta_3 - \delta_4 = (2x - 1)0.88$ [17] est égale à 64% (Schéma 2).

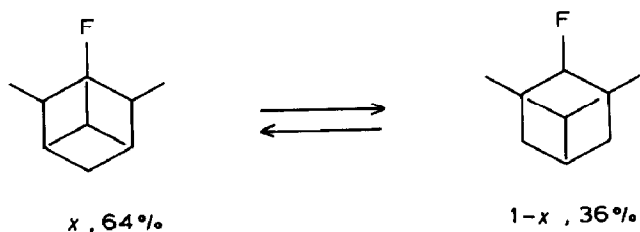


Schéma 2. Population x du conformère dont un vecteur Cr-CO éclipse le fluor.

Tableau 1

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome

Atome	x/a	y/b	z/c	U (equiv) ^a
Cr(1)	0.03301(5)	0.25423(5)	0.25344(3)	0.0340
F(1)	0.2179(2)	0.6245(2)	0.1752(1)	0.0517
O(1)	-0.3089(3)	0.6022(3)	0.2803(2)	0.0656
O(2)	-0.1970(3)	0.0450(3)	0.4137(2)	0.0608
O(3)	-0.2055(3)	0.1262(3)	0.0676(2)	0.0660
C(1)	0.2565(3)	0.4405(3)	0.2120(2)	0.0379
C(2)	0.2876(3)	0.2957(3)	0.1328(2)	0.0391
C(3)	0.3305(4)	0.1058(4)	0.1746(2)	0.0463
C(4)	0.3422(4)	0.0694(4)	0.2889(3)	0.0484
C(5)	0.3047(4)	0.2211(4)	0.3654(2)	0.0459
C(6)	0.2604(3)	0.4115(3)	0.3286(2)	0.0405
C(7)	0.2837(5)	0.3366(5)	0.0090(2)	0.0542
C(8)	0.2242(5)	0.5781(5)	0.4080(3)	0.0584
C(9)	-0.1780(4)	0.4667(4)	0.2697(2)	0.0438
C(10)	-0.1070(4)	0.1253(3)	0.3523(2)	0.0446
C(11)	-0.1132(4)	0.1740(4)	0.1395(2)	0.0455
H(3)	0.349(4)	0.006(4)	0.123(2)	0.075(3)*
H(4)	0.368(4)	-0.055(4)	0.315(2)	0.075(3)*
H(5)	0.306(4)	0.191(4)	0.439(2)	0.075(3)*
H(71)	0.419(5)	0.340(4)	-0.022(2)	0.075(3)*
H(72)	0.207(5)	0.459(4)	-0.011(2)	0.075(3)*
H(73)	0.228(5)	0.250(4)	-0.029(2)	0.075(3)*
H(81)	0.353(5)	0.638(4)	0.413(2)	0.075(3)*
H(82)	0.123(5)	0.679(4)	0.382(2)	0.075(3)*
H(83)	0.193(4)	0.540(4)	0.480(3)	0.075(3)*

^a U^* sont des U isotropes.

Sachant que le proton H4 en *para* du fluor résonne à un champ légèrement plus fort que celui des protons en *méta* du fluor du diméthyl-2,6 fluorobenzène [18], les données RMN ^1H indiquent que le proton H4 subit un blindage de complexation * de l'ordre de 0.2 ppm plus important que celui des protons H3 et H5.

A l'état solide par radiocristallographie, le diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome présente une conformation décalée. Les angles dièdres $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{B}-\text{Cr}-\text{CO}$ ** sont de 34.3; 34.4 et 32.3° (Tableau 2). Ces valeurs sont à peu près les mêmes que celles trouvées dans le cas du complexe chloré correspondant [1b]. En d'autres termes, la nature de l'halogène ne change en rien la conformation du trépied $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Les coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ainsi que les distances interatomiques et angles de valence sont reportés aux Tableaux 1 à 3.

En conclusion, cette étude montre que les réactions de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ *méta-télé* et *para-télé* s'effectuent aussi dans le cas des fluorobenzotrènes. Dans le cas du diméthyl-2,6 fluorobenzotrène, LiCMe_2CN s'additionne en *méta* et en *para* du fluor lorsque la réaction est conduite en solution dans le THF. Par contre, LiCMe_2CN s'additionne sur le complexe **3** majoritairement en *para* du fluor en présence d'HMPT.

* Blindage de complexation: $\delta\text{H}i(\text{arène libre}) - \delta\text{H}i(\text{complexe})$.

** B = barycentre du cycle arénique, C_{Ar} = carbone du cycle.

Tableau 2

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome

Cr(1)–C(9)	1.828(2)
Cr(1)–C(10)	1.836(2)
Cr(1)–C(11)	1.836(3)
Cr(1)–C(1)	2.214(2)
Cr(1)–C(2)	2.245(2)
Cr(1)–C(3)	2.205(2)
Cr(1)–C(4)	2.209(2)
Cr(1)–C(5)	2.208(2)
Cr(1)–C(6)	2.239(2)
O(1)–C(9)	1.152(3)
O(2)–C(10)	1.153(3)
O(3)–C(11)	1.149(3)
C(1)–C(2)	1.386(3)
C(2)–C(3)	1.411(3)
C(3)–C(4)	1.389(4)
C(4)–C(5)	1.399(4)
C(5)–C(6)	1.395(3)
C(1)–C(6)	1.406(3)
F(1)–C(1)	1.352(2)
C(2)–C(7)	1.505(3)
C(6)–C(8)	1.502(4)
C(10)–Cr(1)–C(9)	89.1(1)
C(11)–Cr(1)–C(9)	89.1(1)
C(11)–Cr(1)–C(10)	88.5(1)
O(1)–C(9)–Cr(1)	179.0(2)
O(2)–C(10)–Cr(1)	179.2(2)
O(3)–C(11)–Cr(1)	179.1(2)
C(6)–C(1)–C(2)	125.0(2)
C(3)–C(2)–C(1)	116.2(2)
C(4)–C(3)–C(2)	121.0(2)
C(5)–C(4)–C(3)	120.5(2)
C(6)–C(5)–C(4)	120.9(2)
C(5)–C(6)–C(1)	116.4(2)
C(2)–C(1)–F(1)	118.0(2)
C(6)–C(1)–F(1)	116.9(2)
C(7)–C(2)–C(1)	122.4(2)
C(7)–C(2)–C(3)	121.4(2)
C(8)–C(6)–C(1)	121.2(2)
C(8)–C(6)–C(5)	122.4(2)
Angles de torsion:	
C(9)–Cr(1)–cent–C(6)	34.3(2)
C(10)–Cr(1)–cent–C(4)	34.4(2)
C(11)–Cr(1)–cent–C(2)	32.3(2)

Structure du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome

$\text{C}_8\text{H}_9\text{FCr}(\text{CO})_3$, $M = 260.2$, trichnique, $P\bar{1}$, a 6.517(2), b 7.122(3), c 11.945(6) Å, α 89.56(4), β 89.08(3), γ 77.88(3)°, V 542(2) Å³, $Z = 2$, d_{cel} 1.59 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 10.3 cm⁻¹. Cristal jaune monté sous tube capillaire en verre de Lindemann de dimensions 0.6 × 0.4 × 0.3 mm.

Enregistrements effectués à température ambiante, sur un diffractomètre automatique Enraf–Nonius. Paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions ($14^\circ < \theta$

Tableau 3

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome

Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr(1)	0.0313(2)	0.0348(2)	0.0369(2)	0.0028(1)	0.0013(1)	-0.0080(1)
F(1)	0.0686(9)	0.0376(8)	0.0608(9)	0.0101(6)	0.0042(7)	-0.0161(7)
O(1)	0.056(1)	0.059(1)	0.087(1)	-0.002(1)	0.010(1)	0.010(1)
O(2)	0.060(1)	0.083(1)	0.070(1)	0.032(1)	0.001(1)	-0.031(1)
O(3)	0.059(1)	0.094(2)	0.064(1)	-0.025(1)	-0.008(1)	-0.023(1)
C(1)	0.035(1)	0.036(1)	0.046(1)	0.005(1)	0.003(1)	-0.0104(9)
C(2)	0.030(1)	0.046(1)	0.044(1)	-0.001(1)	0.0063(9)	-0.0083(9)
C(3)	0.035(1)	0.043(1)	0.066(2)	-0.006(1)	0.008(1)	-0.005(1)
C(4)	0.037(1)	0.042(1)	0.080(2)	0.018(1)	-0.005(1)	-0.005(1)
C(5)	0.039(1)	0.063(2)	0.047(1)	0.017(1)	-0.008(1)	-0.017(1)
C(6)	0.038(1)	0.051(1)	0.040(1)	0.001(1)	0.001(1)	-0.018(1)
C(7)	0.056(2)	0.073(2)	0.041(1)	-0.004(1)	0.010(1)	-0.017(1)
C(8)	0.072(2)	0.070(2)	0.051(2)	-0.013(1)	0.009(1)	-0.033(2)
C(9)	0.040(1)	0.050(1)	0.043(1)	0.003(1)	0.002(1)	-0.010(1)
C(10)	0.037(1)	0.049(1)	0.052(1)	0.009(1)	-0.005(1)	-0.011(1)
C(11)	0.038(1)	0.052(1)	0.048(1)	-0.005(1)	0.005(1)	-0.010(1)

$< 19^\circ$). Réflexions enregistrées dans un intervalle $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, en $\omega-2\theta$ avec une amplitude de balayage $1.2 + 0.34 \tan \theta$. On a vérifié au cours des enregistrements la constance de deux intensités standards. 1902 réflexions ont été mesurées dont 1661 ont été considérées comme observées ($F \geq 3\sigma(F)$). On a effectué les corrections de Lorentz et de polarisation ainsi qu'une correction empirique de l'absorption en utilisant le Ψ scan de deux réflexions (max-min du facteur de transmission: 1.07-1.00).

La structure a été résolue par interprétation de la fonction de Patterson et séries de Fourier successives. Affinements effectués par la méthode des moindres carrés en matrice complète, en attribuant aux atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène, localisés sur des cartes de Fourier différence ont été affinés avec un facteur d'agitation thermique isotrope global.

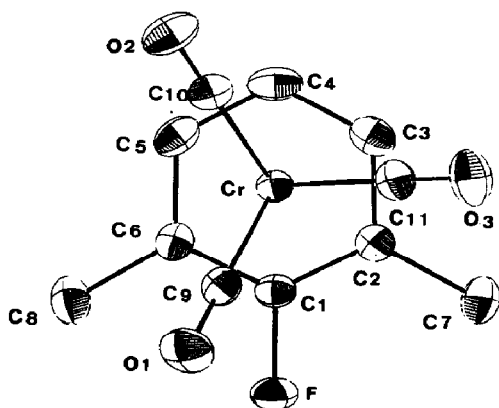


Fig. 1. Structure du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome (3).

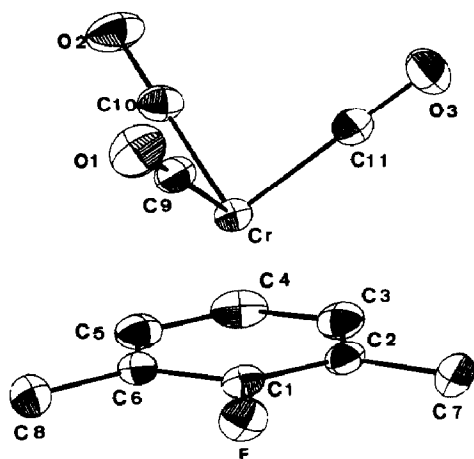


Fig. 2. Projection du trépied tricarbonylchrome du complexe 3 sur le plan du cycle aromatique.

Les facteurs d'accord au dernier cycle sont R 2.30%, R_w 2.53% avec un facteur de pondération unité. Valeurs extrêmes de la densité électronique résiduelle -0.39 et $0.36 \text{ e\AA}^{-3}$.

Les facteurs de diffusion (corrigés de la diffusion anormale) sont ceux de la chaîne de programmes CRYSTALS qui a été utilisée pour tous les calculs. Les Tableaux 1 et 2 donnent les coordonnées atomiques ainsi que les distances et angles de valence.

La structure du complexe 3 et la projection du trépied tricarbonylchrome du complexe 3 sur le plan du cycle aromatique sont représentées, Fig. 1 et 2.

Préparation du *méto*-fluorotoluénetricarbonylchrome (1)

On place dans un ballon de 250 ml, le di-*n*-butyléther (100 ml), le THF (10 ml), le *méto*-fluorotoluène (12 ml, 108 mmol) et du chrome hexacarbonyle (8.5 g, 38.63 mmol). Le mélange résultant est porté à reflux pendant 48 h. Il est ensuite filtré sur célite et évaporé sous pression réduite. Par recristallisation dans le mélange éther/éther de pétrole on recueille le *méto*-fluorotoluénetricarbonylchrome (1) qu'on recristallise dans l'éther/éther de pétrole (4 g, Rdt. 42%), aiguilles jaunes, F, 70°C ; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrO}_3\text{F}$; $M = 246$; SM: m/e 246 (M), 218, 190, 162, 126, 99; RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2.30 (s, 3H, CH_3); 5.10 (dm, J 6.3 Hz, 1H); 5.60 (m, 1H); 5.60 (m, 1H, H2); 5.87 (td, J 6.3 et 3.5 Hz, 1H, H5); RMN ^{13}C 200 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.43 (CH_3); 79.14–82.71 (C2,4, d, J 19.9 Hz), 89.90 (C6); 95.65 (C5, d, J 8.0 Hz); 111.83 (C1, d, J 7.4 Hz); 148.45 (C3, d, J 263.7 Hz), 233.65 (CO).

Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 sur le *méto*-fluorotoluénetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide

Le phényldithiane-1,3 (320 mg, 1.63 mmol) est mis en solution dans le THF (5 ml) à -78°C , sous azote. On y rajoute le *n*-butyllithium (1.1 ml d'une solution 1.6 M dans l'hexane, 1.76 mmol) puis, après 2 h, une solution du complexe 1 (400 mg, 1.62 mmol) dans le THF (10 ml). On laisse agiter 45 min à -78°C , puis on transfère la solution obtenue dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.6 ml, 8 mmol) dans le THF (2 ml) à -78°C . On observe alors une coloration rouge-orange qui

s'éclaircit rapidement lors du réchauffement du milieu réactionnel à température ambiante. Après extraction, la phase organique est séchée sur MgSO_4 , évaporée sous pression réduite et purifiée par chromatographie éclair. On recueille 580 mg d'une huile jaune constituée du benchrotrène **2** (85%) préparé par une autre méthode [2a].

Action du lithio-2 propionitrile sur le méta-fluorotoluènetricarbonylchrome (1) suivie d'un réchauffement à température ambiante: $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar ipso}$

A une solution de diisopropylamide de lithium (1.4 mmol) dans le THF (5 ml), on rajoute à -60°C sous azote le propionitrile (0.1 ml, 1.4 mmol). Après 30 min d'agitation à -60°C , on rajoute une solution du complexe **1** (338 mg, 1.4 mmol) dans le THF (10 ml) on laisse agiter le mélange réactionnel résultant, 15 min à basse température, puis on le porte à température ambiante à laquelle il est maintenu une nuit. Après extraction (éther, H_2O), séchage sur MgSO_4 , concentration et chromatographie, on recueille successivement le produit de départ **1** (107 mg, 31.6%) et un complexe dinucléaire du chrome (**1**) déjà obtenu par une autre méthode [20a].

Synthèse de l'ortho-fluorotoluènetricarbonylchrome

On porte à reflux pendant 46 h un mélange de di-n-butyléther (100 ml), de THF (10 ml) de fluoro-2 toluène (30 ml, 0.27 mmol) et de chrome hexacarbonyle (19 g, 0.086 mmol). Après filtration sur un mélange de célite et de silice, évaporation sous pression réduite et recristallisation dans l'éther/éther de pétrole, on recueille 6 g (Rdt. 28%) d'ortho-fluorotoluènetricarbonylchrome (cristaux jaunes, F, $73-74^\circ\text{C}$). $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrFO}_3$; $M = 246$; SM: m/e 246, 218, 214, 190, 162, 126. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2.25 (s, 3H, CH_3); 5.27 (m, 1H, ArH); 5.75 (m, 3H, ArH); RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 14.6 (S, CH_3); 82.4 (C3, d, J 21.4 Hz); 90.4 (C5, s); 93.9 (C4, d, J 7.3 Hz); 96.9 (C6, d, J 4.6 Hz); 98.0 (C1, d, J 16.3 Hz); 145.9 (C2, d, J 262.1 Hz); 233.7 (CO).

Synthèse du diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome (3)

A une solution du complexe précédent (1 g, 4.06 mmol) dans le THF (10 ml) à -78°C , sous azote, on rajoute 2.8 ml d'une solution 1.45 M de n-butyllithium dans l'hexane. On laisse agiter 10 min, puis on additionne l'iodure de méthyle (0.4 ml, 6.45 mmol). Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est extrait (éther, H_2O) et la phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. La chromatographie éclair livre, par élution à l'éther/éther de pétrole (2%), 749 mg du complexe **3** après recristallisation dans l'éther/éther de pétrole (cristaux jaunes, Rdt. 72%, F, 80°C ; $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CrFO}_3$; $M = 260$; SM: m/e 261 ($M + 1$), 233, 205, 177, 125. Anal.: Trouvé: C, 51.06; H, 3.48; Cr, 19.92; F, 7.34. Calc.: C, 50.77; H, 3.48; Cr, 19.98; F, 7.30%. RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2.28 (d, J 1.9 Hz, 3H, CH_3); 5.34 (tm, J 6.1 Hz, 1H, H4); 5.59 (m, 2H, H3 et 5); RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}, d_6$): 14.8 (CH_3 , d, J 1.4 Hz); 91.8 (C4, s); 94.4 (C3, C5, d, J 4.2 Hz); 99.2 (C2, C6, d, J 19.5 Hz); 143.7 (C1, d, J 259.7 Hz); 234.0 (CO).

Action de nucléophiles sur le diméthyl-2,6 fluorobenzènetricarbonylchrome, suivie d'un traitement acide

Action du lithio-2 méthyl-2 dithiane-1,3. A une solution de méthyl-2 dithiane-1,3 (0.2 ml, 1.67 mmol) dans le THF (5 ml), à -40°C sous azote, on rajoute le n-butyllithium (1.2 ml d'une solution 1.45 M dans l'hexane, 1.74 mmol). On

maintient la solution résultante entre -40°C et -25°C pendant 1.5 h, puis on le refroidit à -78°C avant d'y rajouter une solution du complexe 3 (400 mg, 1.54 mmol) dans le THF (10 ml). Après 30 min d'agitation à -78°C , on réchauffe le milieu réactionnel à 0°C pendant 30 min, puis on le refroidit de nouveau à -78°C avant de le transférer dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.6 ml, 8 mmol) dans le THF (2 ml). Le mélange réactionnel vire rapidement du jaune au rouge. On le laisse revenir à température ambiante et au bout de 16 h, la solution devenue jaune, est extraite (éther, $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$). La phase organique est lavée à l'eau et à la saumure, puis elle est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous pression réduite. On obtient après purification sur colonne de silice et recristallisation dans l'éther-éther de pétrole 362 mg de complexe 4 (Rdt. 63%) sous forme de cristaux jaunes (F, $146\text{--}147^{\circ}\text{C}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrS}_2\text{O}_3$; $M = 374$. Anal.: Trouvé: C, 51.19; H, 4.73; Cr, 13.77; S, 17.05. Calc.: C, 51.32; H, 4.84; Cr, 13.89; S, 17.13%; $M = 374$; SM: m/e 375 ($M + 1$), 307, 291 et 239; RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{--Ar}$); 2.22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{--Ar}$); 1.90–2.36 (m, 2H, $\text{S--CH}_2\text{--CH}_2$); 2.77 (s, 3H, $\text{S--C}(\text{CH}_3)\text{--S}$); 3.00 (m, 4H, S--CH_2); 5.16 (s, 1H, H3); 5.20 (d, J 6.7 Hz, 1H, H5); 6.35 (d, J 6.7, 1H, H6); RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.1; 22.8 ($\text{CH}_3\text{--Ar}$); 25.0 ($\text{S--C}(\text{CH}_3)$); 29.5–28.9–31.2 ($\text{S--}(\text{CH}_2)_3\text{--S}$); 50.8 (S--C--S); 89.6–96.2–99.1 (C3,5,6); 111.2–113.8–114.1 (C1,2,4); 234.6 (CO).

Action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile: A une solution de diisopropylamine (0.24 ml, 1.70 mmol) dans le THF (5 ml), on rajoute, à -40°C sous azote, le *n*-butyllithium (1.2 ml d'une solution 1.45 M dans l'hexane, 1.74 mmol), on laisse agir 10 min, puis on rajoute à -60°C l'isobutyronitrile (0.15 ml, 1.65 mmol). Après 30 min, on additionne une solution du complexe 3 (400 mg, 1.54 mmol) dans le THF (10 ml) préalablement refroidie à -78°C . Au bout de 1.5 h d'agitation à -78°C , la solution résultante est transférée dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (0.6 ml, 8 mmol) dans le THF (2 ml). La coloration rouge foncée observée s'éclaircit progressivement lorsque le milieu réactionnel est réchauffé à 25°C , pour devenir au bout de 20 h jaune-verte. On procède alors à l'extraction (éther, $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$). La phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. La chromatographie éclair fournit par élution à l'éther/éther de pétrole (2%) 45 mg du cyclohexadiène 7, 75 mg du cyclohexadiène 8 et 37 mg du complexe de départ 3 (9.3%). Par élution à l'éther, on obtient 200 mg d'un mélange constitué de 37.6% de complexe 6 et de 62.4% de complexe 5. Le complexe 5 a été séparé du benchrotrène 6 par recristallisation dans l'éther/éther de pétrole. (Les rendements en complexes 5 et 6 sont déduits du spectre RMN ^1H du mélange de ces deux composés).

Cyclohexadiène 7 [19 *]: Rdt. 15%; huile jaune pâle; $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NF}$; $M = 193$; SM: m/e 211 ($M + 18$), 194 ($M + 1$); RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 1.46 (d, J 1.6 Hz, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 1.81 (s large, 3H, Ar--CH_3); 1.90 (d, J 3.5 Hz, 3H, Ar--CH_3); 2.35 (m, 3H, H3,4); 5.60 (m, 1H, H5); RMN ^{13}C ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 15.5 (CH_3 , d, J 3.5 Hz); 15.9 (CH_3 , d, J 6.3 Hz); 25.4–25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 26.1 (C3); 37.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$); 46.9 (C4); 124.3 (C5); 126.0 (CN); 128.9–129.0 (C2,6, d, J 30.6 Hz); 157.2 (C1, d, J 124.0 Hz).

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

Cyclohexadiène 8 [19 *]: Rdt. 25%; huile jaune pâle; $C_{17}H_{16}NF$; $M = 193$; SM: m/e 211 ($M + 18$); 194 ($M + 1$); RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 1.35 (s, 6H, $C(CH_3)_2CN$); 1.71 (s large, 3H, $Ar-CH_3$); 1.89 (d, J 3.5 Hz, 3H, $Ar-CH_3$); 2.35 (m, 3H, H3,4); 5.60 (m, 1H, H5).

Complex 5: Rdt. 26%; cristaux jaunes; F 160°C (déc); $C_{15}H_{15}CrNO_3$; Anal.: Trouvé: C, 58.11; H, 4.74; N, 4.41; Cr, 16.69. Calc.: C, 58.25; H, 4.89; N, 4.53; Cr, 16.81%. SM: m/e 327 ($M + 18$); 310 ($M + 1$); 242, 191; RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 1.74 (s, 3H, $C(CH_3)_2CN$); 1.85 (s, 3H, $C(CH_3)_2CN$); 2.22 (s, 3H, $Ar-CH_3$); 2.59 (s, 3H, $Ar-CH_3$); 5.27 (d, J 6.7 Hz, 1H, H5); 5.32 (s, 1H, H3); 6.00 (d, J 6.7 Hz, 1H, H6); RMN ^{13}C (Me_2CO-d_6): 20.0–20.1 (CH_3-Ar); 28.6–29.0 ($C(CH_3)_2CN$); 35.6 ($C(CH_3)_2CN$); 90.7–95.7–96.4 (C3,5,6); 107.9–111.3–113.1 (C1,2,4); 123.9 (CN); 234.2 (CO).

Références

- 1 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1108.
- 2 (a) F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 1551; (b) *ibid* (1987) 942.
- 3 G. Jaouen, L. Tchissambou et R. Dabard, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 274 (1972) 654.
- 4 C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, Inorg. Synth., 19 (1979) 154.
- 5 M.F. Semmelhack et H.T. Hall, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7091.
- 6 (a) C.A.L. Mahaffy et J. Hamilton, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., 16 (1986) 137; (b) J. Rawlings et C.A. Mahaffy, Spectrosc. Lett., 19 (1986) 517.
- 7 (a) E.P. Kündig, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 1855; (b) S.B. Ohlsson et C. Ullén, J. Organomet. Chem., 267 (1984) C34.
- 8 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch et E. Rose, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 153.
- 9 (a) M.F. Semmelhack et H.T. Hall, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7092; (b) M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr et M. Yoshifuji, *ibid.*, 98 (1976) 6387.
- 10 E.P. Kündig, V. Desobry et D.P. Simmons, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6962.
- 11 V. Kunz et W. Novachi, Helv. Chim. Acta, 50 (1967) 1052.
- 12 T.A. Albright et B.K. Carpenter, Inorg. Chem., 19 (1980) 3092.
- 13 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch et E. Rose, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 153.
- 14 J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzter, J. Organomet. Chem., 255 (1983) 317.
- 15 F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, Bull. Soc. Chim. Fr., (1987) 1551.
- 16 J.C. Boutonnet, O. le Martret, L. Mordenti, G. Precigoux et E. Rose, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 147.
- 17 A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, Org. Magn. Res., 14 (1980) 426.
- 18 R.R. Fraser, Can. J. Chem., 38 (1960) 2226.
- 19 Ces cyclohexadiènes se sont avérés instables et leurs analyses élémentaires pas satisfaisantes.
- 20 (a) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, J. Organomet. Chem., J. Organomet. Chem., 363 (1989) 103; (b) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et M. Filoche, *ibid.*, 363 (1989) 123.