

N° d'ordre : 932

50376
1981
212

50376
1981
212

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

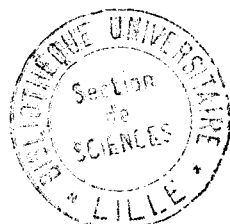
pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

Chimie Organique

par

Jacques LEBIBI



**"CONDENSATION DES COMPLEXES
ARENE CHROME TRICARBONYLE SUR
LES DERIVES CARBONYLES
EN MILIEU BASIQUE".**

Soutenu le 11 Décembre 1981 devant la Commission d'Examen

Président

D. COUTURIER

Examineurs

F. PETIT

G. JAOUEN

J. BROCARD

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mon père

A ma mère

A toute ma famille

A mon épouse

A mes enfants.

A mon Maître

le Professeur D. COUTURIER

Hommage de ma profonde gratitude.

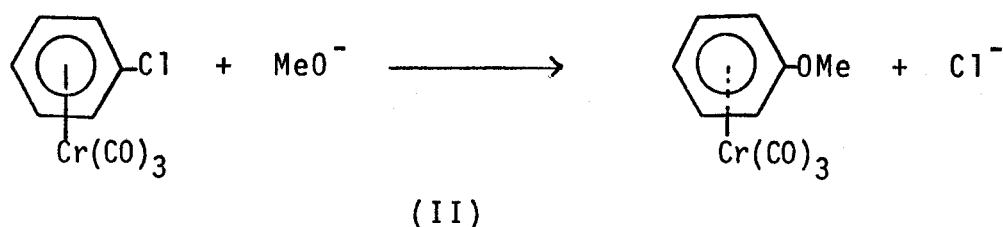
Ce travail a été effectué au laboratoire de Synthèse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur D. COUTURIER, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur J. BROCARD m'a fait bénéficier de sa très grande expérience en Synthèse Organique ; je lui suis très reconnaissant de la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Monsieur G. JAOUEN, Maître de Recherches au C.N.R.S. a malgré ses nombreuses obligations accepté de venir juger ce travail, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Monsieur le Professeur F. PETIT de l'Université de LILLE I, pour avoir bien voulu juger ce travail.

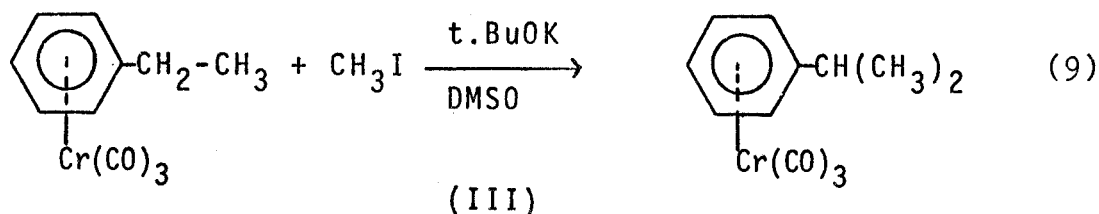
complexée est inerte dans les mêmes conditions.



Des mesures diverses de PK, montrent que l'aniline chrome tricarbonyle est une base plus faible que l'aniline et que les acides benzoïque et phénylacétique chrome tricarbonyle sont tous deux plus forts que les acides non complexés correspondants (2, 6). Elles montrent également que l'effet exercé par $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est souvent similaire à celui d'un groupe nitro substitué en para sur les mêmes composés non complexés (2).

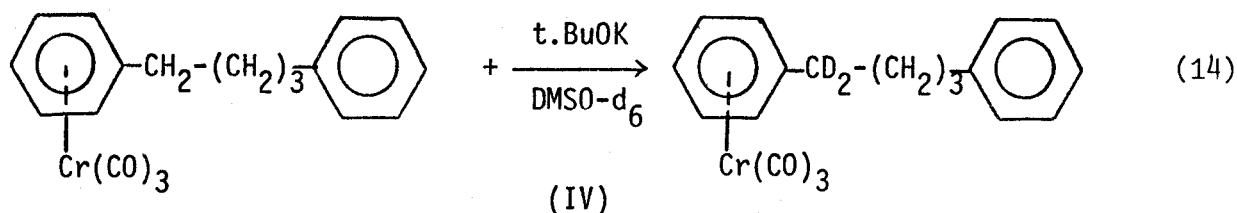
Les réactions au cours desquelles, le carbone benzylique porte dans l'état de transition, une charge positive, sont accélérées. La vitesse de solvolysse du chlorure de benzyle est ainsi multipliée par un facteur d'environ 10^4 par complexation (7).

Le groupe chrome tricarbonyle est aussi utilisé pour favoriser la formation des carbanions benzyliques par augmentation temporaire de l'acidité des hydrogènes en α du cycle complexé. L'utilisation en synthèse de cette propriété est connue (réaction III) en particulier par les travaux de JAOUEN et Coll. (8, 9, 10).



La réactivité de ces complexes comme celle des arènes libres vis-à-vis d'une base, dépend du milieu et des conditions de préparation. Lors d'une étude de métallation compétitive noyau-chaine, BROADDUS (11) constate que le tertibutylate de potassium augmente la réactivité des positions benzyliques et le butyllithium celle du noyau. Cette dernière propriété a été largement exploitée en synthèse, notamment par SEMMELHACK et Coll. (12, 13).

La réactivité des positions benzyliques, mise en évidence par deutération selective (14) selon la réaction IV, a été utilisée pour des réactions d'alkylations (9) ; celles-ci sont facilitées lorsque la position benzylique bénéficie en plus, de l'activation d'une deuxième fonction (9, 10).



Il n'existe que peu d'exemples d'additions de carbanions benzyliques arène chrome tricarbonyle sur les composés électrophiles autres que les dérivés halogénés. Le toluène chrome tricarbonyle lithié réagit sur le dioxyde de carbone principalement par le noyau (15).

L'objet de ce travail est l'étude de l'action sur les dérivés carbonylés, des carbanions benzyliques des arènes chrome tricarbonyle activés uniquement par $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Elle conduit à la fonctionnalisation des arènes chrome tricarbonyle. La formation des carbanions benzyliques mis en jeu est réalisée par réaction entre les arènes chrome tricarbonyle et le t.BuOK en solution dans le DMSO.

PARTIE THEORIQUE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

PARTIE I

ACTION DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS NON ÉNOLISABLES

Les complexes 1 réagissent avec un équivalent de tertiobutylate de potassium pour former un carbanion benzylique stabilisé 2. (R_1 et R_2 = groupements alkyles). Schéma 1.

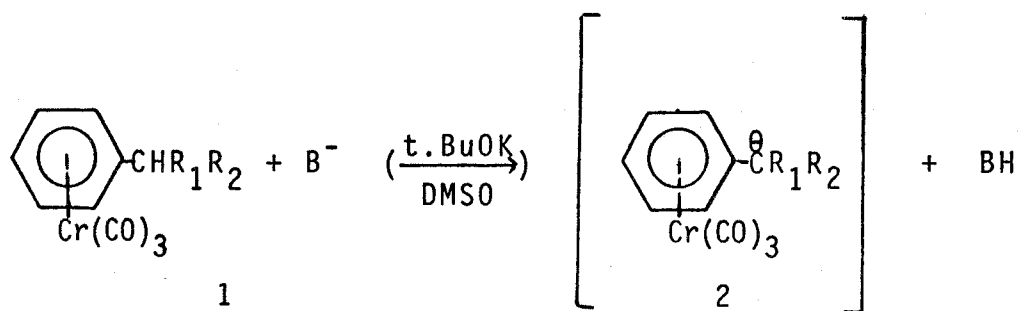
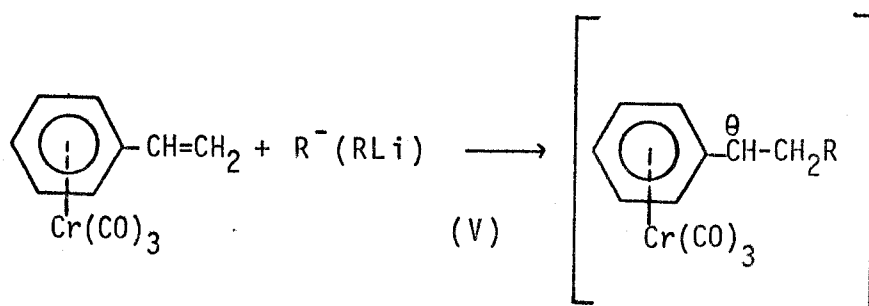


Schéma 1

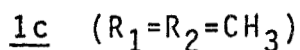
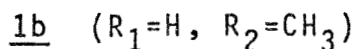
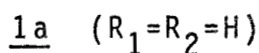
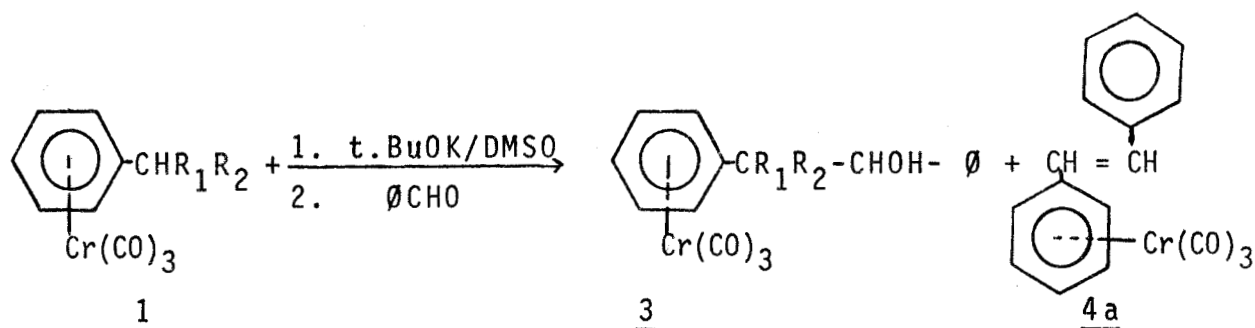
G.R. KNOX et Coll. (16) et récemment SEMMELHACK et Coll. (17) ont décrit une préparation des carbanions stabilisés de type 2 à partir des complexes styréniques. Il est rapporté que l'addition d'organolithiens en position β sur la double liaison, conduit à la formation de ces carbanions selon la réaction V.



1. ADDITION DE BENZALDEHYDE.

L'action des carbanions 2 sur l'aldéhyde benzoïque conduit aux alcools 3 (Schéma 2) avec de bons résultats. Les rendements sont meilleurs lorsque les carbanions sont peu encombrés. Selon la nature de 1 et en fonction du temps de réaction, les alcools 3 formés peuvent subir une déshydratation dans le milieu réactionnel et conduire aux dérivés éthyléniques 4. Ainsi dans le cas 1a ($R_1 = R_2 = H$), outre l'alcool 3a, le monocomplexe du stilbène 4a est obtenu (100 % E).

Dans la plupart des cas, la transformation de l'arène chrome tricarbonyle initial n'est pas totale. Des tentatives d'amélioration des rendements par augmentation du temps de réaction restent sans succès et s'accompagnent le plus souvent d'une altération des produits. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.



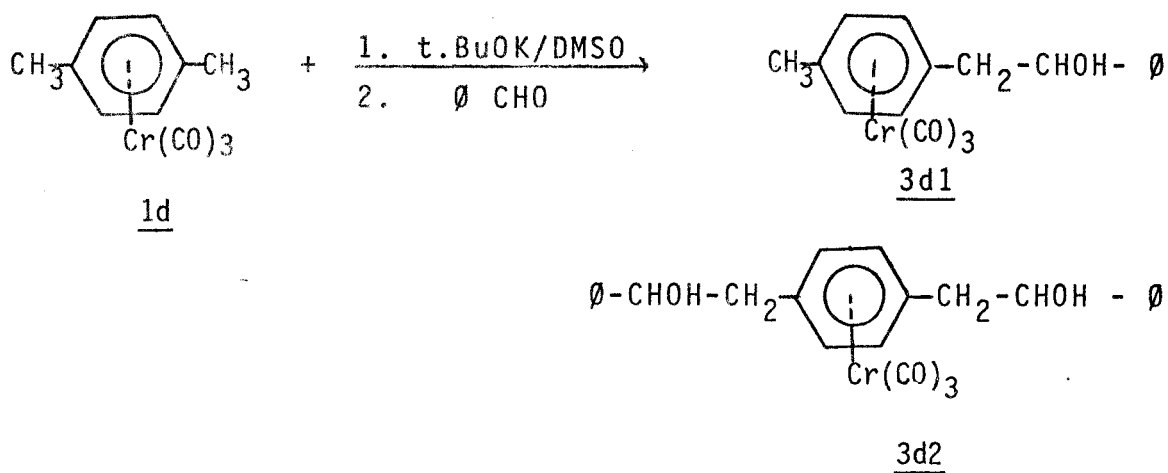


Schéma 2

Tableau 1

Arène ctc *	Temps	Rdt %	
		<u>3</u> (a-d)	<u>4</u> (a-d)
<u>1a</u>	1h	86	0
<u>1a</u>	4h30	56	16
<u>1b</u>	1h	72	0
<u>1b</u>	4h30	68	0
<u>1c</u>	6h	39	
<u>1c</u>	8h	28	
<u>1d</u>	1h	25 ; 52	

(*) Arène chrome tricarbonyle



2. ADDITION DE FORMALDEHYDE.

La condensation entre les carbanions 2 et le formaldéhyde donne suivant le cas, l'alcool 5, les mélanges d'alcools 5 et 6 ou 5, 6 et 7 (Schéma 3). Leurs proportions dans les mélanges varient en fonction de la quantité de formaldéhyde introduite. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on utilise un excès de dérivé carbonylé et il y a alors dans la plupart des cas, fixation de plusieurs restes hydroxyméthyles.

L'alcool correspondant à la substitution de deux hydrogènes du toluène chrome tricarbonyle 1a, présente une très grande instabilité. Il n'a été que faiblement observé dans le mélange après réaction. Il réagit selon deux processus ; il peut :

- fixer une molécule de formol et donner le triol 7a. Cette réaction est défavorisée par l'encombrement au niveau du carbone benzylique. Le rendement est faible.
- ou perdre une molécule d'eau et conduire à l'alcool éthylénique 6a, produit majoritaire du mélange.

La réaction avec le diphényl-1,3 propane chrome tricarbonyle donne une addition régiosélective en α du cycle complexé et confirme les travaux de W.S. TRAHANOVSKY et CARD (14) sur la deutération du diphényl-1,4 butane chrome tricarbonyle.

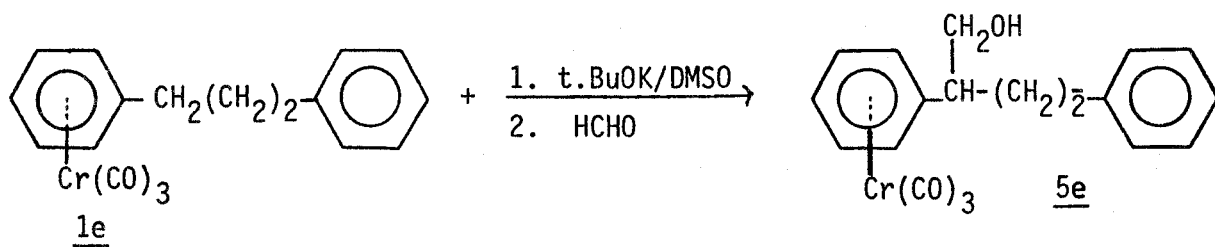
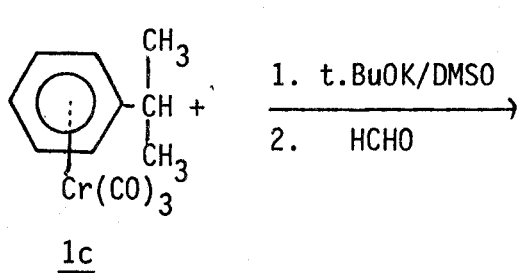
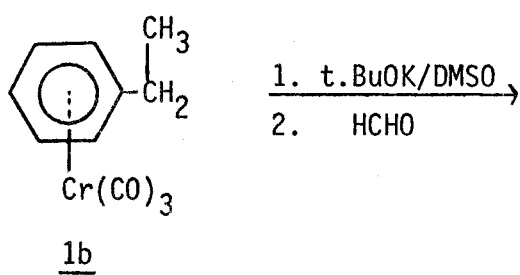
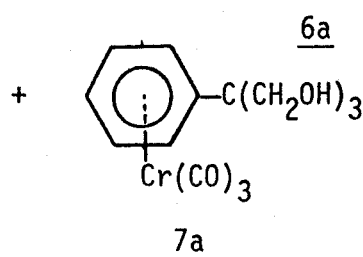
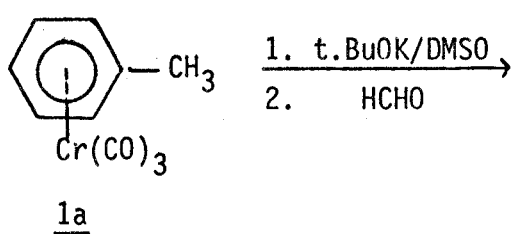


Tableau 2

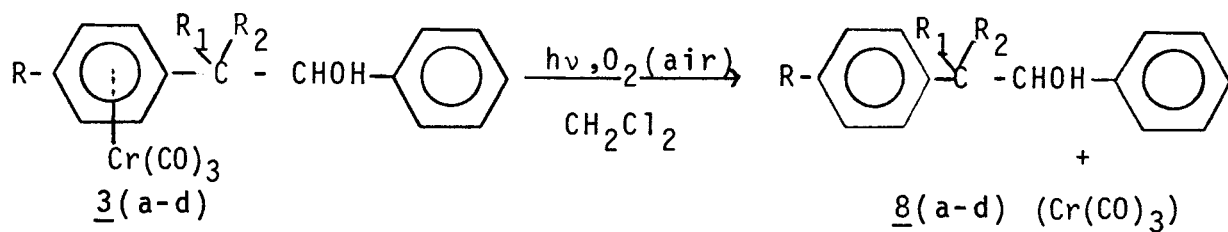
Arène ctc*	Temps	Rapport Arène ctc/HCHO en mole	Rdt %		
			<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
<u>1a</u>	1h	1/1	16	traces	0
<u>1a</u>	1h	1/2	7	20	5
<u>1b</u>	1h	1/1	26	0	
<u>1b</u>	1h	1/2	7	49	
<u>1c</u>	1h	1/2	50		
<u>1e</u>	1h	1/1	traces	0	
<u>1e</u>	1h	1/3	0	68	

(*) Arène chrome tricarbonyle

3. PROPRIETES ET IDENTIFICATION.

Les complexes de 3 à 7 sont pour la plupart, des solides cristallisés de couleur jaune ou orange qui présentent une assez bonne stabilité à l'air. Ils sont généralement obtenus purs dès la première séparation sur colonne de gel de silice. En solution et par exposition à l'air, ils se décomplexent abondamment (18).

Les complexes 3(a-d) (Schéma 4), donnent dans ces conditions les ligands libres 8(a-d) avec des rendements de l'ordre de 70 %. Cette opération permet dans certains cas, une identification facile des produits.



3a (R = R₁ = R₂ = H)

3b (R = R₁ = H, R₂ = CH₃)

3c (R = H, R₁ = R₂ = CH₃)

3d1 (R = CH₃, R₁ = R₂ = H)

3d2 (R = CH₂-CHOH ∅, R₁ = R₂ = H)

Schéma 4

PARTIE II

=====

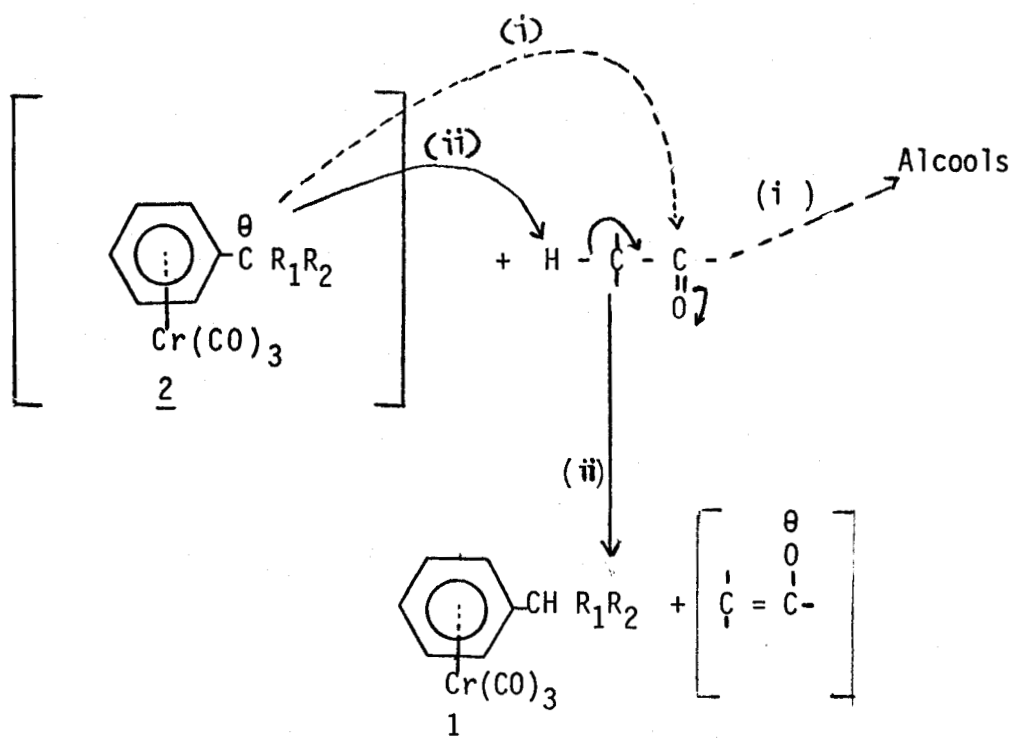
LIMITE DE LA REACTION :

ACTION DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS ÉNOLISABLES

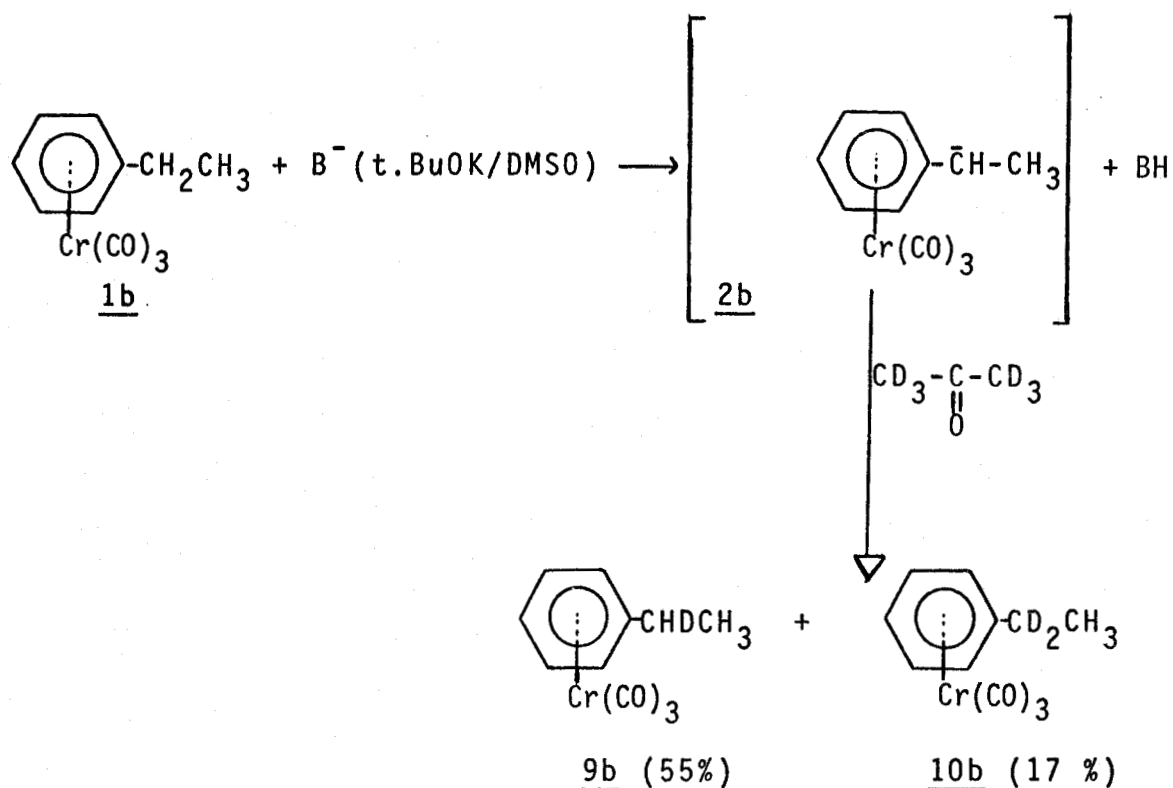
L'extension de la réaction à des dérivés carbonylés possédant un hydrogène énolisable ne donne pas les alcools d'addition. La réaction de condensation échoue en présence de propanal, cyclohexanone, méthylvinylcétone et même de cétones peu énolisables comme la cyclobutanone ou l'acétophénone.

L'action du carbanion 2 (Schéma 5), sur les dérivés carbonylés énolisables, peut être envisagée de deux manières :

- (i) Attaque nucléophile sur le carbone portant la fonction carbonyle ;
- (ii) attaque de caractère basique du proton énolique.



On n'observe que la réaction d'énolisation. En effet, la présence d'un hydrogène énolisable provoque une réaction d'échange mise en évidence de la manière suivante : au carbanion 2b, on ajoute de l'acétone- d_6 . Après hydrolyse et purification du mélange réactionnel, les éthylbenzènes chrome tricarbonyle mono et dideutéérié sont identifiés (Schéma 6).



Une réaction similaire a été observée par SEMMELHACK et Coll. (15). L'action du phényllithium chrome tricarbonyle, contrairement à la molécule non complexée, donne seulement 29 % en addition sur le carbonyle avec l'acétone et 60 % en attaque basique sur le proton.

Une stabilisation de la charge carbanionique, mettant en jeu l'atome de métal, pourrait en partie rendre compte de la basicité observée. Rappelons à cet effet qu'une étude infrarouge récente (S. TOP et G. JAOUEN (9)) du complexe $[\text{Cr}(\text{CO})_3 \text{C}_6\text{H}_5]_2 \text{C}\bar{\text{H}}\ddot{\text{K}}$, montre une diminution du νCO moyen du trepied $\text{Cr}(\text{CO})_3$ de 40 cm^{-1} , par rapport au précurseur neutre $[\text{Cr}(\text{CO})_3 \text{C}_6\text{H}_5]_2 \text{CH}_2$, suggérant une accumulation importante de la charge sur le métal.

PARTIE III

STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION

Après avoir étudié l'action des carbanions benzyliques des arènes chrome tricarbonyle sur les dérivés carbonylés, nous avons examiné l'aspect stéréochimique de cette réaction à partir de l'indane chrome tricarbonyle 1f.

Plusieurs travaux ont été publiés sur les complexes chrome tricarbonyle des dérivés de l'indane (hydroxyméthyl-1 indane, méthyl-1 indane...etc...) par JACKSON et Coll. (19, 20, 21). Le traitement du méthyl-1 indane avec le chrome hexacarbonyle donne un mélange d'isomères cis et trans en proportions approximativement égales (19). Ces isomères ont été rigoureusement séparés et caractérisés. Il est rapporté par ces mêmes auteurs que les valeurs de déplacement chimique du groupement méthyle sont de $\delta = 1,16$ ppm pour l'isomère trans et 1,28 ppm pour le cis (20). Ceci nous a conduit à transformer l'alcool 4f produit de la réaction entre l'indane chrome tricarbonyle et le formol, en méthyl-1 indane chrome tricarbonyle dont les caractéristiques spectroscopiques sont connues.

Le carbanion 2f (Schéma 7), s'additionne sur le formol et fournit exclusivement l'alcool 4f. L'action du chlorure de paratoluènesulfonyle sur cet alcool, suivie d'une réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, conduit au

trans méthyl-1 indane chrome tricarbonyle 7f, identifié sans ambiguïté à partir de ces caractéristiques physique et spectroscopique ($\delta\text{CH}_3 = 1,17 \text{ ppm}$).

L'utilisation d'un excès de formol, aboutit à la formation du diol 5f. Son spectre RMN présente pour les protons "méthylènes" du groupement hydroxyméthyle ($+\text{D}_2\text{O}$), un doublet unique dont le déplacement chimique ($\delta=3,71 \text{ ppm}$) est identique à celui des protons correspondants du composé 4f. Ce signal présente en outre, d'après la courbe d'intégration, une intensité équivalente à celle des protons du noyau complexé qui absorbent à 5,33-6,13 ppm. Ces résultats, signifient que les deux groupements hydroxyméthyles du diol 5f (dihydroxyméthyl-1,3 indane chrome tricarbonyle) sont tous en position anti par rapport au greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Dans les deux cas, l'isomère cis n'a été observé ni en chromatographie sur couche mince de gel de silice, ni en RMN.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3

Complexe initial	Complexe final (Rdt %)
<u>1f</u>	<u>4f</u> (52)
<u>1f</u>	<u>4f</u> (40) + <u>5f</u> (16)
<u>4f</u>	<u>6f</u> (70)
<u>6f</u>	<u>7f</u> (60)

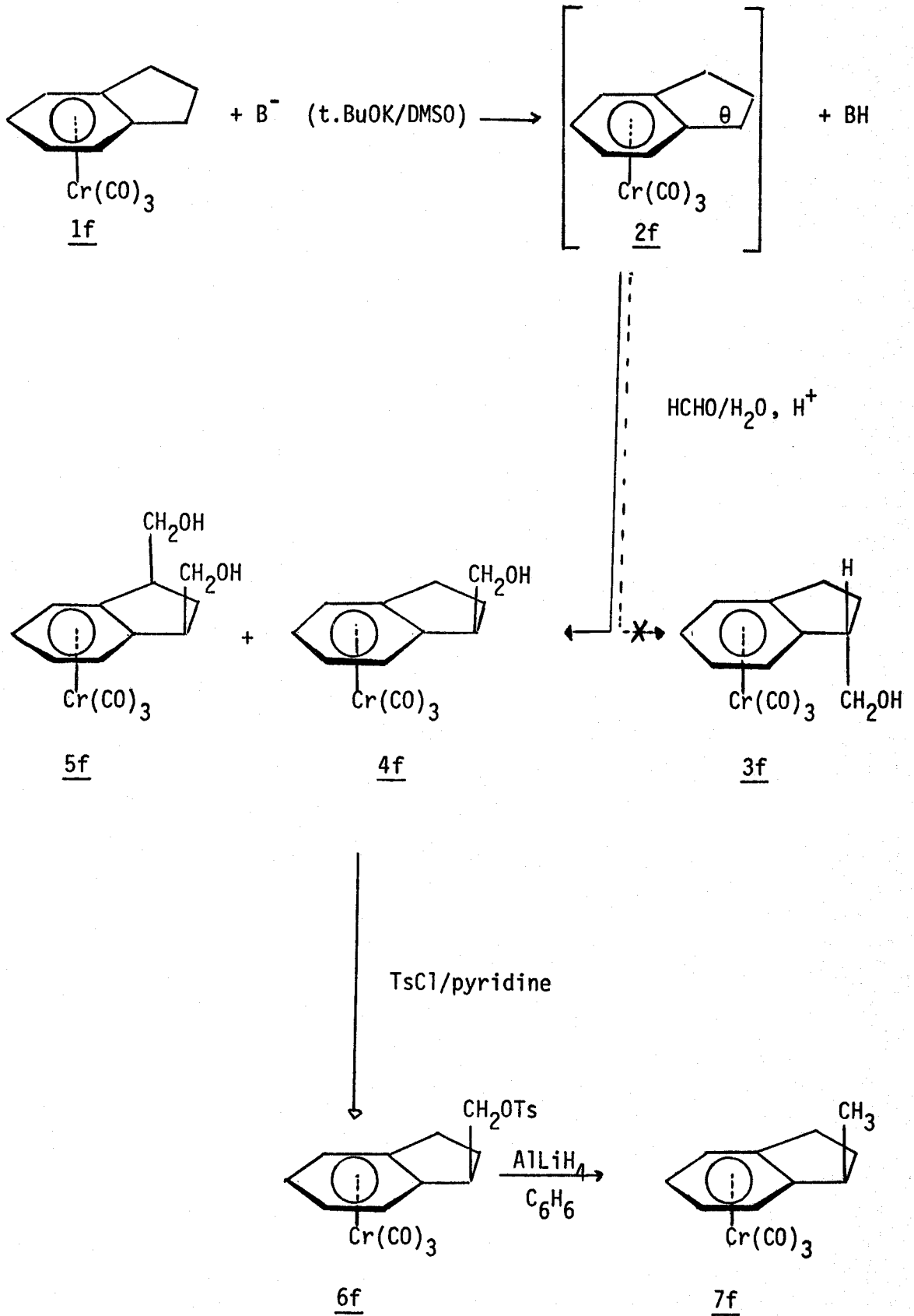


Schéma 7

Il apparait au cours de cette réaction, que l'addition du carbanion indanique chrome tricarbonyle sur le formol, a lieu selectivement sur la face de la molécule opposée au greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Schéma 8).

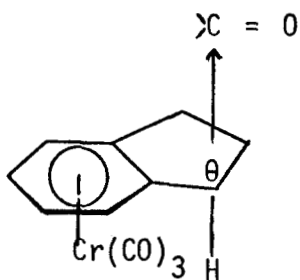


Schéma 8

Cette stéréospécificité d'action du carbanion indanique est à rapprocher des résultats suivants où le dérivé indanique chrome tricarbonyle est une cétone et subit l'attaque du nucléophile (Schéma 9) :

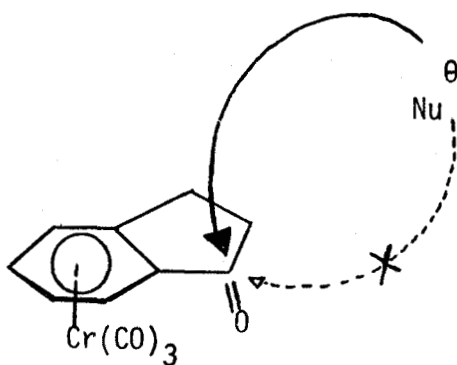


Schéma 9

- La réduction des indanones-1 et tétralones-1 chrome tricarbonyle, par AlLiH_4 , ou NaBH_4 conduit préférentiellement à la formation des alcools cis avec plus de 97 % de rendement (22).

- De même, l'action des réactifs de Grignard sur ces mêmes cétones, substitués en α de la fonction cétone par des groupements alkyles, donne lieu à une attaque stéréospécifique en position éxo et on obtient les alcools endo (23).

PARTIE IV

OBSERVATIONS

1. SPECTRES IR.

Les spectres IR des complexes examinés présentent tous deux bandes d'absorption caractéristiques ν_{CO} du greffon $Cr(CO)_3$, dans les zones $1865-1890\text{ cm}^{-1}$ et $1950-1965\text{ cm}^{-1}$ en solution chloroformée et dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres pris à l'aide d'une pastille de bromure de potassium présentent une bande supplémentaire vers $1850-1855\text{ cm}^{-1}$ (Partie Expérimentale). D.J. CRAM et D.I. WILKINSON (24) ont également observé cette bande supplémentaire dans la région $1842-1856\text{ cm}^{-1}$.

Dans le tétrachlorure de carbone à haute dilution, les fonctions alcools des dérivés complexés 3a, 3b, 3c, 3d2 et des non complexés 8a, 8b, 8c et 8d2 présentent les mêmes fréquences d'absorption vers 3610 cm^{-1} . Cette identité est en défaveur d'une liaison hydrogène intramoléculaire possible entre la fonction hydroxyle et le reste chrome tricarbonyle (21).

Remarque : Dans le cas 8b, on observe une deuxième bande large vers 3580 cm^{-1} .

2. SPECTRES RMN.

L'analyse des spectres RMN permet d'observer les points suivants :

a/ Le produit 8b est en fait un mélange de deux alcools diastéréoisomères décelables par RMN du proton. L'analogue complexé 3b, présente un déplacement vers les champs faibles (7,17 à 7,28 ppm) des protons aromatiques du noyau libre. Les cas 8a - 3a et 8c - 3c ne présentent pas ce déblindage (Tableau 4).

b/ Les complexes encombrés en position benzylique donnent un signal, des protons aromatiques du noyau lié au groupe chrome tricarbonyle, plus étendu et complexe que celui des protons du même noyau libre (Tableaux 4, 5). L'élargissement du massif devient important dans les cas des alcools très encombrés (Tableau 5). Les protons aromatiques du noyau complexé dans le composé 3d2 donnent deux pics importants séparés de 3,90 Hz. Ceci montre que les protons du cycle complexé ne sont pas magnétiquement équivalents. Des analyses plus complètes, devraient permettre, d'établir si les causes de cette dissymétrie sont dues à une rotation empêchée du trépied chrome tricarbonyle.

c/ Les deux méthyles du composé 8c, deviennent nettement différents par la complexation (Tableau 4). Ceci pourrait être dû à une rotation empêchée du trépied chrome tricarbonyle ou encore à une disposition privilégiée de la chaîne latérale.

d/ Les alcools obtenus par addition de l'aldéhyde benzoïque (3a, 3b, 3c et 3d) ainsi que leurs homologues décomplexés (8a, 8b, 8c, 8d) donnent une valeur de déplacement chimique de l'hydrogène alcoolique comprise entre 1,67 et 2,18 ppm en solution dans CDCl_3 . Ceux obtenus par addition de formaldéhyde donnent ce même proton entre 1,58 et 1,68 ppm en solution dans CDCl_3 et entre 3,00 et 4,03 ppm en solution dans l'acétone- d_6 . L'existence d'une liaison hydrogène avec le chloroforme deutérié apparaît comme une explication possible des déplacements chimiques observés dans ce cas.

Discussion : La valeur du moment dipolaire calculé sur le benzène chrome tricarbonyle montre une réduction de la densité électronique π dans le cycle aromatique (25). Alors qu'une diminution de la densité électronique sur un noyau aromatique produit généralement un effet de déblindage sur les protons de ce noyau (26, 27), il se produit ici un effet contraire sur les protons du noyau complexé (28, 29, 30).

Nos résultats sont d'une manière générale, en accord avec les données de la littérature ; mais les observations (b) et (c) nécessitent cependant quelques précisions :

GRACEY et Coll. (31) ont étudié le spectre de RMN des protons aromatiques du t-butylbenzène chrome tricarbonyle. Les résultats sont expliqués en terme de conformation figée du trépied chrome tricarbonyle, dans laquelle les trois groupes carbonyles éclipsent et déblindent les protons en position ortho et para. Par contre, J.T. PRICE et T.S. SORENSEN (28) pensent que les groupes carbonyles sont trop éloignés des protons du noyau pour les influencer et avancent que les différents déplacements chimiques des protons aromatiques du noyau complexé sont liés à la densité électronique induite par la chaîne latérale, sur les atomes de carbone du noyau. R.V. EMANUEL et E.W. RANDALL (29) suggèrent dans une publication qui recouvre en partie les résultats de PRICE et SORENSEN (28), que l'effet général d'anisotropie magnétique (blindage) du groupe chrome tricarbonyle sur

les protons aromatiques, dans une conformation privilégié est moins marqué pour les protons éclipsés par les groupes carbonyles que pour les autres.

L'étude aux rayons X du benzène chrome tricarbonyle montre que les trois liaisons Cr-CO, se projettent sur les milieux des liaisons du cycle (28). Le benzène chrome tricarbonyle substitué possède, des structures cristallines dans lesquelles les ligands éclipsent les liaisons C-H (32a,b). Pour le benzène chrome tricarbonyle monosubstitué, il y a deux conformères I et II de ce type (Schéma 10).

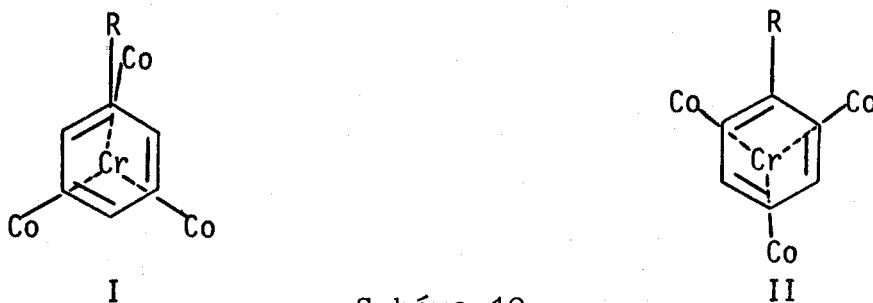


Schéma 10

Quand R est électrodonneur, le conformère I est plus stable et quand il est électroattracteur, c'est le conformère II qui est plus stable (29, 33).

F. Van MEURS et H. Van BEKKUM (30) ont récemment mis en évidence l'importance conjointe des effets stériques et électroniques dans l'orientation des carbonyles du trépied chrome tricarbonyle autour du cycle benzénique. La non équivalence au niveau des méthyles des isopropyl-2 et -3 benzoates de méthyle, ainsi que celle des protons méthylènes des éthyl-2 et -3 benzoates de méthyle chrome tricarbonyle, est expliquée en terme de proximité de groupes anisotropiques $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et COOCH_3 .

DEPLACEMENTS CHIMIQUES (δ : ppm) DANS LES COMPLEXES

3a, 3b, 3c et 3d2 (A) ET HOMOLOGUES DECOMPLEXES (B)

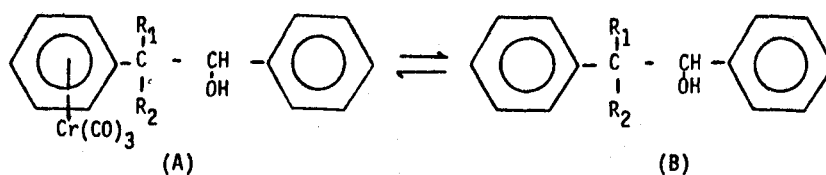


Tableau 4.

	R_1		R_2		$Cr(CO)_3$		$\underline{CH} - OH$		OH			
$R_1 - R_2$	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
$R_1 = R_2 = H$	2,73	3			5,25	7,23	4,87	4,88	2,18	1,96	7,33	7,33
	d, J=6,75Hz				s	s	t, J=6,75Hz					
$R_1 = CH_3$ $R_2 = H$												
$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$	1,27	1,27			5,10	7,07	4,53	4,65	1,77	1,67	7,28	7,28
	1,37	1,30			5,65	7,20	s	s				
					m	m						
	<p style="text-align: center;">(A) (B)</p>											
	2,72	3,03			5,25	7,23	4,91	4,94	2,09	1,97	7,39	7,39
	d, J=6,75Hz				s		t, J=6,75Hz					

ADDENDA du Tableau 4 : Page 23

1) 3b ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$)83 % THREO, 17 % ERYTHRO
(Intégration des CH-OH)

	THREO δ ppm	ERYTHRO δ ppm
CH_3	1,20 (d, $J = 7,2$ Hz)	1,20 (d, $J = 7,2$ Hz)
OH	1,94 (d)	1,94 (d)
<u>CH-CH₃</u>	2,80 (m)	2,80 (m)
CH-O	4,83 allure triplet (dd, $J = 3$ et 3,9 Hz)	4,64 (dd, $J = 3$ et 5,9 Hz)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$	5,0 - 5,4 (massif)	5,0 - 5,4 (massif)
C_6H_5	7,1 - 7,4	7,1 - 7,4



2) 8b ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$)

82 % THREO, 18 % ERYTHRO

(intégration des méthyles)

	THREO δ ppm	ERYTHRO δ ppm	Litt. (37) δ ppm
CH_3	1,23 (d, $J = 7$ Hz)	1,06 (d, $J = 7$ Hz)	1,22 et 1,06
OH	1,93 (d)	1,93 (d)	1,82 et 1,60
$\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$	3,11 (m)	3,03 (m)	2,95
CH-O	4,80 (dd, $J = 3$ et 5,7 Hz)	4,66 (dd, $J = 3$ et 8,8 Hz)	4,6 et 4,5 ($J = 6$ et 8,4 Hz)
C_6H_5	7,1 - 7,20	7,1 - 7,20	7,15 et 7,12



Tableau 5

Déplacements chimiques des protons aromatiques
du noyau complexé d'alcools encombrés.

Désignation	δ en ppm	Solvant
<u>7a</u>	5,37 - 6,20	CD ₃ COCD ₃
<u>6b</u>	5,30 - 6,07	CD ₃ COCD ₃
<u>5c</u>	5,23 - 5,67	CDCl ₃
<u>6e</u>	5,08 - 5,80	CDCl ₃
<u>5f</u>	5,33 - 6,13	CD ₃ COCD ₃

3. SPECTRES DE MASSE .

La présence des pics métastables (marqués d'un astérisque, schéma 11) dans les spectres de masse indique que le processus principal de fragmentation de ces complexes, sous l'impact électronique suit le schéma 11. Ce dernier est en accord avec d'autres observations précédentes (34 a,b). La perte graduelle ou globale des trois molécules de CO est suivie par celle du ligand arène avec libération de l'ion Cr⁺. D'une manière générale, la fragmentation de l'arène intervient après la perte de l'ion Cr⁺. Ainsi, 3a et 8a (Tableau 6), 3b et 8b (Tableau 7), de même que 3c et 8c (Tableau 8), présentent des similitudes de fragmentation à partir de l'ion moléculaire de l'arène libre. Cette similitude

est d'autant plus marquée, que l'ion $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{R}^+$ (ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ représente le ligand arène) ne subit pas une fragmentation préalable ; l'exemple en est donné dans les spectres 3c et 8c (Tableau 8).

La fragmentation du ligand arène à partir de l'ion $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{-R}^+$ est observée dans plusieurs cas. Ainsi, les monoalcools se deshydratent lorsque la structure le permet et la plupart des complexes comportant plus d'un groupement hydroxyméthyle, perdent simultanément les fragments CH_2OH et OH . Par exemple, les alcools complexés 3a et 3b donnent une perte d'eau à m/e 232 et 246 respectivement, alors que les homologues décomplexés 8a et 8b ne présentent pas cette deshydratation.

La perte d'une molécule d'eau ou des fragments CH_2OH et OH , à partir de l'ion $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{-R}^+$, conduit à un ion possédant une double liaison en α du cycle métallé.

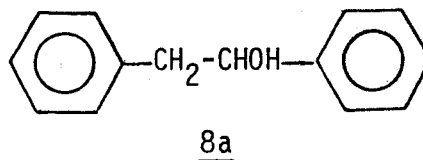
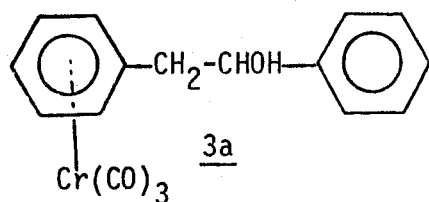
Principaux fragments des composés 3a et 8a

Tableau 6.

	M/e (%)	Ions
<u>3a</u>	334 (3)	M ⁺
	250 (18)	M ⁺ -3CO
	232 (5)	M ⁺ -3CO-H ₂ O
	93 (16)	-
	92 (36)	C ₆ H ₅ CH ₃ ⁺
	91 (13)	C ₇ H ₇ ⁺
	77 (100)	C ₆ H ₅ ⁺
	65 (32)	-
52 (17)	Cr ⁺	
<u>8a</u>	198 (13)	M ⁺
	107 (55)	C ₆ H ₅ CHOH ⁺
	105 (19)	-
	93 (11)	-
	92 (100)	C ₆ H ₅ CH ₃ ⁺
	91 (24)	C ₇ H ₇ ⁺
	79 (41)	-
	77 (29)	C ₆ H ₅ ⁺
65 (6)	-	

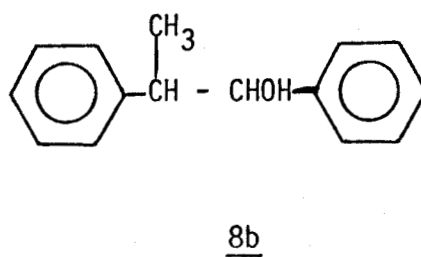
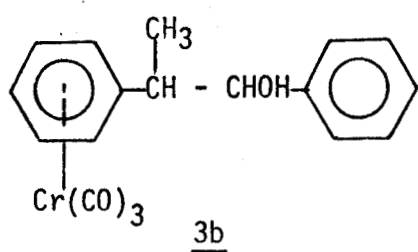
Principaux fragments des composés 3b et 8b

Tableau 7.

	m/e (%)	Ions
<u>3b</u>	348 (3)	M ⁺
	264 (27)	M ⁺ -3CO
	246 (9)	M ⁺ -3CO-H ₂ O
	212 (3)	M ⁺ -Cr(CO) ₃
	167 (2,7)	-
	158 (34)	-
	129 (12)	-
	107 (16)	-
	106 (19)	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ ou C ₆ H ₅ CHO ⁺
	105 (12)	-
	91 (20)	C ₇ H ₇ ⁺
	79 (23)	-
	77 (18)	C ₆ H ₅ ⁺
52 (100)	Cr ⁺	
<u>8b</u>	212 (5)	M ⁺
	167 (2,6)	-
	149 (3)	-
	108 (12)	-
	107 (100)	C ₅ H ₅ CHOH ⁺
	106 (75)	C ₆ H ₅ CHO ou C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ ⁺
	105 (26)	-
	91 (38)	C ₇ H ₇ ⁺
	79 (36)	-
77 (27)	C ₆ H ₅ ⁺	

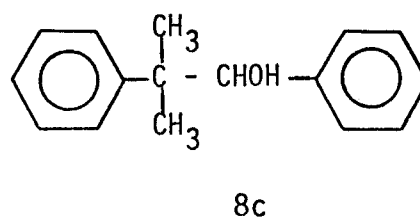
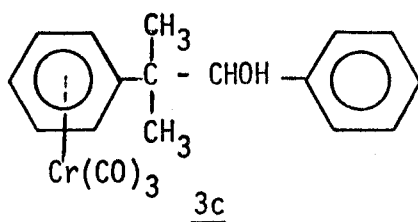
Principaux fragments des composés 3c et 8c

Tableau 8.

	m/e (%)	Ions
<u>3c</u>	362 (6)	M ⁺
	334 (0,2)	M ⁺ -CO
	306 (0,1)	M ⁺ -2CO
	278 (35)	M ⁺ -3CO
	226 (0,3)	M ⁺ -Cr(CO) ₃
	120 (55)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ ⁺
	119 (52)	-
	107 (53)	-
	106 (19)	-
	105 (85)	-
	91 (100)	C ₇ H ₇ ⁺
	79 (36)	-
	77 (31)	C ₆ H ₅ ⁺
52 (93)	Cr ⁺	
<u>8c</u>	226 (0,5)	M ⁺
	120 (100)	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ ⁺
	119 (46)	-
	107 (39)	-
	106 (7)	-
	105 (59)	-
	91 (30)	C ₇ H ₇ ⁺
	79 (24)	-
	77 (21)	C ₆ H ₅ ⁺

BUS
LILLE

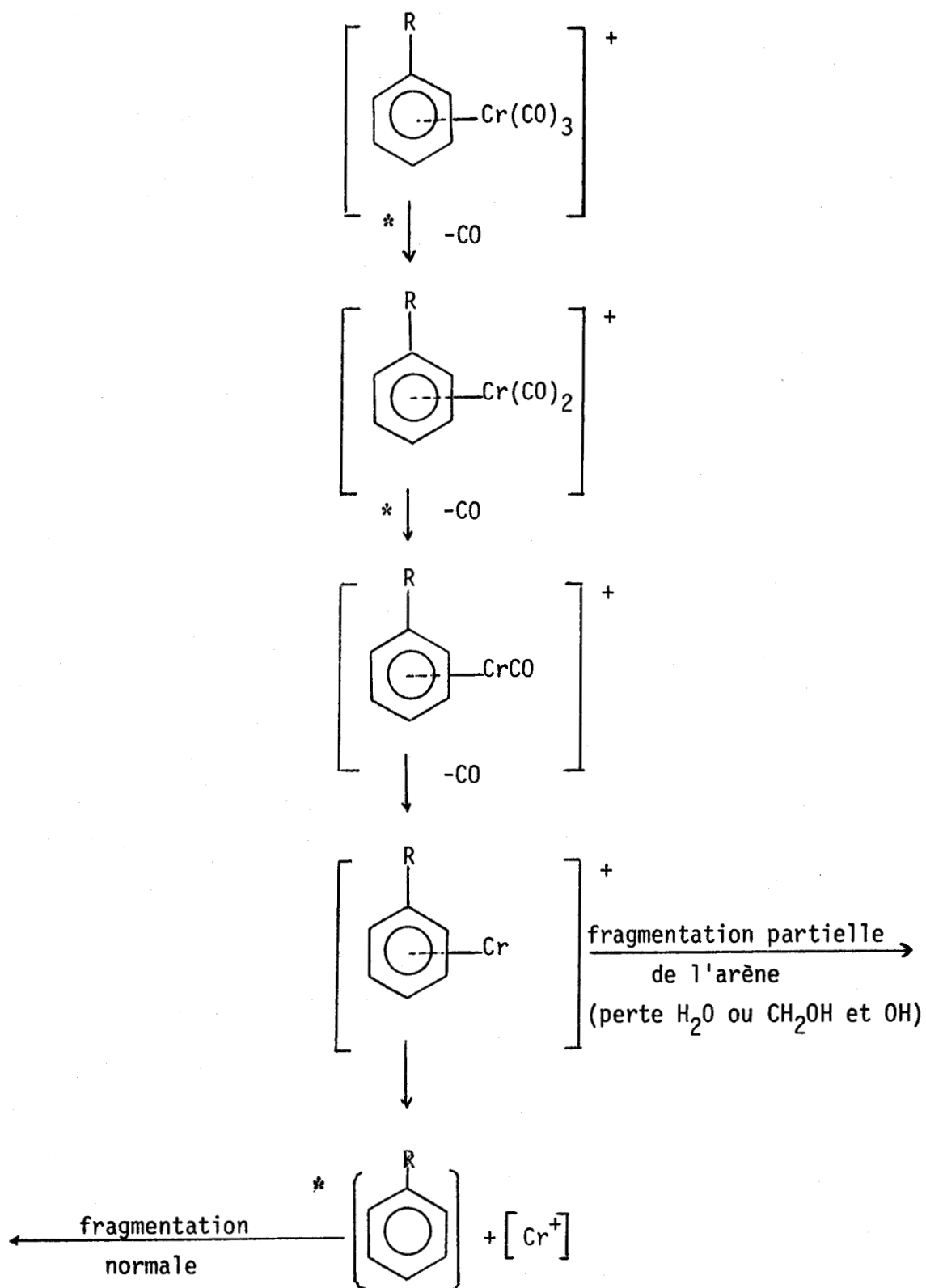
Processus général de fragmentation.

Schéma 11



C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

La stabilisation des carbanions benzyliques par le greffon chrome tricarbonyle est une propriété importante des arènes chrome tricarbonyle. L'utilisation de cette propriété permet de nombreuses applications en synthèse.

Au cours de ce travail, la condensation entre dérivés carbonylés et arènes chrome tricarbonyle activés uniquement par le greffon chrome tricarbonyle en présence de t-BuOK a été étudiée.

Avec le benzaldéhyde, les rendements diminuent avec l'encombrement du carbanion. Les résultats obtenus avec le formol dépendent des proportions des réactants mis en jeu et de la nature de l'arène. Lorsque le dérivé carbonylé possède un proton énolique, le carbanion formé réagit comme une base sur celui-ci.

Cette condensation permet la fonctionnalisation en position benzylique des alkyles benzènes. Dans le cas de l'indane chrome tricarbonyle, cette fonctionnalisation est stéréospécifique.

PARTIE EXPERIMENTALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres Infra-Rouges ont été obtenus à l'aide d'un appareil BECKMANN modèle IR 4210.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60-A et Bruker WP 60 avec le tetraméthylsilane comme référence interne.

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

Les points de fusion en tubes capillaires ont été pris à l'aide d'un appareil METTLER FP1, ou au banc KOFLER pour les points de fusion instantanés.

Les complexes 1(a-f), connus, sont préparés selon la méthode décrite par NICHOLLS et WHITINGS (2). Les hydrocarbures aromatiques utilisés sont pour la plupart des composés courants. Le diphenyl-1,3 propane a été obtenu par voie de synthèse.

La composition des mélanges réactionnels est déterminée par chromatographie sur couche mince de gel de silice 60F₂₅₄ Merck. La visualisation quand elle est nécessaire, est faite au moyen de la lumière U.V. . Les séparations ou les purifications sont d'une manière générale, réalisées par chromatographie préparative sur gel de silice.

Les abréviations suivantes sont utilisées dans les spectres :

IR : (TF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; f = faible).

RMN (s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet ; m = multiplet ; C₆H₄-Cr ou C₆H₅-Cr désigne le noyau aromatique complexé par Cr(CO)₃).

MATIÈRES PREMIÈRES

1) DIPHENYL-1,3 PROPANE : $C_{15}H_{16}$

MODE OPERATOIRE :

On verse dans l'autoclave 30 g de diphényl-1,3 propa- none-1, 10 g de $ZnCl_2$ et 15 g de NiR dans 100 ml d'éthanol abso- lu. On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression initiale de 90 atm. L'autoclave est porté à $85^\circ C$ et agité pendant 16 h. Après refroidissement, la solution est filtrée puis on extrait à l'éther. Les phase étherées sont lavées plusieurs fois à l'eau, puis séchées sur Na_2SO_4 . Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est distillé et on récupère 15,9 g (57 %) de diphényl-1,3 propane.

$$Eb_{0,8} = 116-117^\circ C ; \text{Litt. (35)} \quad Eb_{25} = 165-166^\circ C.$$

2) PROCEDURE GENERALE DE PREPARATION DES COMPLEXES 1(a-f) :

La réaction est réalisée sous azote dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à air (15) dirigé vers une hotte. On chauffe à reflux de solvants, 1 g de chrome hexacarbonyle en présence d'un léger excès d'hydrocarbure aromatique à complexer dans 10 ml de dioxanne additionné à 1,5 ml d'éther diisopropyli- que préalablement purifiés. Le temps de chauffage est d'environ 65 h. Après refroidissement, le $Cr(CO)_6$ restant est séparé par filtration. Le filtrat est ensuite hydrolysé. On extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau puis séchées sur $MgSO_4$. On élimine l'hydrocarbure aromatique restant par évaporation sous vide ou par séparation sur colonne de gel de silice. Les rende-

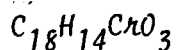
ments varient entre 86 et 98 % à l'exception de 1e (48 % ; éluant : benzène-hexane : 1-3). Tous les complexes ont été recristallisés dans l'hexane.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau 9.

Arène $\text{Cr}(\text{CO})_3$	Rdt %	F°C
Toluène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ <u>1a</u>	91	82°C ; Litt. (2) = 82,5-83,5°C
Ethylbenzène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ <u>1b</u>	95	48-49°C; Litt. (36) = 48-49°C
Isopropylbenzène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ <u>1c</u>	86	64°C ; Litt. (36) = 63-64°C
p-xylène- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ <u>1d</u>	98	100°C; Litt. (2) = 99-100°C
Diphényl-1,3 propane- $\text{Cr}(\text{CO})_3$		
<u>1e</u>	48	74-75°C ; Litt. (24) = 75°C
Indane- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ <u>1f</u>	97	81°C ; Litt. (20) = 81-82°C

Caractérisation du diphényl-1,3 propane chrome tricarbonyle 1e :



RMN (CDCl_3) : δ 1,95 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-}$, m) ; 2,43 ($\text{Cr-C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{CH}_2}$, t, $J=7,50\text{Hz}$) ;
 2,68 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\underline{\text{CH}_2}$, t, $J = 7,50 \text{ Hz}$) ; 5,25 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$) ; 7,23
 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$).

ADDITION DE BENZALDÉHYDE

MODE OPERATOIRE GENERAL.

Dans un ballon de 20 ml, on introduit de 0,3 à 0,6 g de complexe 1 ; on y ajoute un équivalent de tertibutylate de potassium puis 5 ml de diméthylsulfoxyde préalablement distillé et gardé sur tamis moléculaire (4Å). Le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté. La solution devient rapidement rouge brun. Après 15 à 20 mn, on ajoute à l'aide d'une seringue, un léger excès d'aldéhyde benzoïque, puis l'agitation est laissée pendant un temps variable selon la nature des réactifs. La solution obtenue est ensuite hydrolysée et neutralisée par HCl (0,1N). On extrait par 3x30 ml d'éther. Les phases étherées réunies sont lavées à l'eau puis séchées sur MgSO₄. On évapore l'éther sous léger vide. La composition du résidu jaune restant est déterminée par chromatographie sur couche mince de gel de silice, puis on sépare les différents constituants sur colonne de gel de silice en éluant par des mélanges de solvants qui diffèrent selon le cas. Toutes les réactions ont été menées à température ambiante.

Remarque : L'hydrure de sodium dans le diméthylformamide, ou le triton B en solution méthanolique dans le benzène n'ont pas permis les transformations souhaitées.

1) ADDITION SUR LE TOLUENE CHROME TRICARBONYLE 1a

a) (Phényl chrome tricarbonyl)-2 phényl-1 éthanol 3a
 $C_{17}H_{14}CrO_4$; M = 334.

La réaction est menée pendant 1h à partir de 0,35 g (1,53 mmol) de 1a. Après toutes les opérations décrites au

mode opératoire général, le complexe 3a est séparé en utilisant le mélange hexane-benzène-éthanol (47,5-47,5-5 %) comme éluant. Il passe dans l'ordre, le toluène chrome tricarbonyle, l'aldéhyde benzoïque restants puis l'alcool formé.

Purification : L'alcool 3a ainsi obtenu contient encore quelques impuretés observables en CCM (éluant CH_2Cl_2). Il est repassé sur colonne de gel de silice en éluant par CH_2Cl_2 . On obtient alors après évaporation du solvant 0,44 g (86 %) d'une huile jaune qui cristallise hors solvant.

F = 80°C.

Analyse : Calc. % : C 61 ; H 4,19
Tr. % : 60,50 ; 4,30

IR (CCl_4) : 3610 (F) ν_{OH} cm^{-1}
1965, 1890 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

RMN (CDCl_3) et SM voir partie IV.

Deshydratation : La deshydratation de 3a a lieu lorsque le temps de la réaction décrite en (a) est augmenté. Les solutions étherées du mélange réactionnel sont alors particulièrement rouges.

b) Diphényl éthylène chrome tricarbonyle E 4a :

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_3$; M = 316.

La même quantité qu'en (a) du complexe 1a est utilisée. La réaction dure 4h30 mn. La séparation dans les mêmes conditions présente une première bande colorée rouge orangé, que l'on isole. Elle contient 4a et une faible quantité de 1a. Après évaporation des solvants, le résidu huileux obtenu est dissous à chaud par un mélange hexane-benzène (4-1) et on laisse refroidir. Le mono

complexe du stilbène E 4a, peu soluble, cristallise rapidement. Il est séparé par filtration. On obtient 80 mg (16 %) d'un solide rouge brique. La deuxième bande colorée en jaune, contient 3a (56 %).

F = 131-132°C.

IR (CHCl₃) : 1965, 1890 (TF) ν_{CO} cm⁻¹
1625 (m) $\nu_{C=C}$ éthylénique conjugué cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : δ 5,37 (C₆H₅-Cr) ; 6,62-6,96 (CH_A=CH_BE, AB quartet
J_{AB} = 17Hz) ; 7,37 (C₆H₅-).

Ce spectre est identique à celui pris sur un échantillon obtenu par complexation directe du stilbène E.

SM : m/e (%) : 316 (M⁺, 25) ; 260 (M⁺-2CO, 16) ; 232 (M⁺-3CO, 67) ;
180 (M⁺-Cr(CO)₃, 98) ; 179 (100) ; 178 (62) ; 165 (51) ;
152 (17) ; 102 (18) ; 91 (44) ; 89 (57) ; 76 (27) ;
52 (Cr⁺, 94).

2) ADDITION SUR L'ETHYLBENZENE CHROME TRICARBONYLE 1b

(Phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 propanol 3b

C₁₈H₁₆CrO₄ ; M = 348.

0,4 g de 1b sont utilisés selon le mode opératoire général. Le temps de réaction est d'1 h. Après séparation (éluant : benzène-hexane-éthanol : 47,5-47,5-5 %), On obtient 0,41 g (72 %) d'une huile jaune qui cristallise hors solvant à froid plusieurs heures après.

F = 96°C.

IR (CCl₄) : 3612 (F) ν_{OH} cm⁻¹
 1965, 1890 (TF) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) et SM voir partie IV.

Remarque : La réaction menée pendant 4h30 mn ne permet pas d'obtenir la deshydratation de l'alcool formé. On observe simplement une destruction de celui-ci (apparition en CCM d'une tache correspondant à l'alcool décomplexé). L'encombrement au niveau du carbone benzylique, plus important dans ce cas qu'avec 1a, est probablement à l'origine de cette absence de réaction.

3) ADDITION SUR L'ISOPROPYLBENZENE CHROME TRICARBONYLE 1c

Méthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 propanol 3c

C₁₉H₁₈CrO₄ ; M = 362.

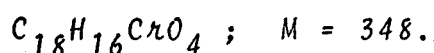
La réaction menée à partir de 0,6 g de 1c a été effectuée à des temps différents. Elle est totale au bout de 6 h. Après séparation (éluant : hexane-benzène-éthanol : 47,5-47,5-5 %) on obtient 0,33 g (39 %) d'alcool 3c sous forme d'une huile qui n'a pu être cristallisée.

IR (CCl₄) : 3610 (F) ν_{OH} cm⁻¹
 1955, 1875 (TF) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) et SM voir partie IV.

4) ADDITION SUR LE p-XYLENE CHROME TRICARBONYLE 1d

On utilise 0,4 g (1,65 mmol) de 1d, 0,4 g (3,77 mmol) d'aldéhyde benzoïque et deux équivalents de t.BuOK. On procède comme décrit au mode opératoire général. La réaction dure 1 h. Le long de la colonne de séparation (éluant : hexane-benzène-éthanol : 47,5-47,5-5 %), on observe 3 bandes colorées et distinctes. La première (RF = 0,83) correspond à 1d restant; la deuxième large (RF = 0,23) contient 3d1 et la troisième (RF=0,17) correspond à 3d2.

a) p-(tolyl chrome tricarbonyle)-2 phényl-1 éthanol. 3d1

La tache observée en CCM et contenant 3d1 correspond en réalité à un mélange de deux complexes pesant ensemble 0,26 g. Malgré plusieurs essais de séparation, aucun des deux n'a pu être obtenu pur. A l'état décomplexé, les deux hydrocarbures aromatiques sont cependant facilement séparables et c'est sous la forme décomplexée que 3d1 a été caractérisé. La description sera faite dans la partie "décomplexation des arènes chrome tricarbonyle". Le rendement relatif à 3d1 (25 %), indiqué à la partie théorique est approximatif et calculé à partir du composé décomplexé sur la base du résultat moyen donné par cette opération.

b) p-bis(hydroxy-2 phényl-2 éthyl) benzène chrome tricarbonyle 3d2 $C_{25}H_{22}CrO_5 ; M = 454.$

La fraction contenant 3d2 est évaporée et on obtient 0,39 g (52 %) d'une huile qui cristallise dans CH_2Cl_2 à froid

sous forme d'un solide poudreux jaune.

F = 150-151°C.

Analyse : Calc. % : C 66 ; H 4,84
Tr. % : 65,67 ; 4,86

IR (CCl₄) : 3610 (F) ν_{OH} cm⁻¹
1950, 1865 (TF) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) voir partie IV.

ADDITION DE FORMALDEHYDE

MODE OPERATOIRE GENERAL :

Du fait de la faible solubilité dans le DMSO, du polyoxyméthylène, celui-ci est introduit dans le ballon en même temps que le complexe. Toutes les réactions sont menées en une heure en variant la quantité de dérivé carbonylé. On procède par la suite de la manière décrite précédemment.

1) ADDITION SUR LE TOLUENE CHROME TRICARBONYLE 1a

a) Monocondensation.

Phényl-2 éthanol chrome tricarbonyle 5a :

C₁₁H₁₀CrO₄ ; M = 258

0,5 g (2,19 mmol) de 1a, 66 mg de formaldéhyde sont

utilisés. Le mélange réactionnel, après traitement est séparé sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 -éther : 80-20). On obtient 91 mg (16 %) d'une huile jaune qui cristallise hors solvant. Les autres composés présents en faible quantité sont le complexe du styrène élué en même temps que 1a, et mis en évidence en spectrométrie de masse, 6a et son précurseur, mis en évidence par chromatographie sur couche mince de gel de silice.

F = 53°C ; Litt. (21) = 51-52°C.

IR (CCl_4) : 3625 (F) ν_{OH} cm^{-1}
 1960, 1875 (TF) ν_{CO} cm^{-1}
 en accord avec (21)

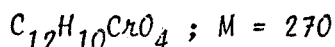
RMN (CDCl_3) : δ 1,64 (OH) ; 2,60 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$, t, J = 6Hz) ; 3,91 ($\text{-CH}_2\text{-OH}$, t, J = 6 Hz) ; 5,32 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$, s).

SM : m/e (%) : 258 (M^+ , 11) ; 202 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 1) ; 174 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 40) ;
 156 ($\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$, 19) ; 122 (25) ; 92 (55) ; 91 (94) ;
 65 (18) ; 52 (Cr^+ , 100).

b) Influence de la quantité de formaldéhyde : polycondensation.

0,5 g de 1a (1,19 mmol) et 135 mg de formaldéhyde sont utilisés. L'éluion du mélange réactionnel par CH_2Cl_2 -éther (80-20) fournit dans l'ordre 1a restant, 6a puis 5a. 7a reste le long de la colonne et est élué par addition au mélange précédent d'une faible quantité d'éthanol. On isole 40 mg de 5a (7 %).

b-1) Phényl-2 propène-2 ol-1 chrome tricarbonyle 6a :



La fraction contenant 6a est évaporée. Le résidu obtenu est

recristallisé dans l'hexane contenant une faible quantité de CH_2Cl_2 . On obtient 118 mg (20 %) de cristaux jaune-orangés.

F = 62-63°C

IR (CHCl_3) : 3600 (F) νOH cm^{-1}
 1960, 1875 (TF) νCO cm^{-1}
 1625 (F) $\nu\text{C}=\text{C}$
 1780, 1415, 890 δCH dans $\text{CH}_2=$ cm^{-1}

RMN (CDCl_3) : δ 1,63 (OH) ; 4,38 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-OH}$, s) ; 5,37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$, massif)
 5,57 ($\text{CH}_2=$, s).

SM : m/e (%) : 270 (M^+ , 16) ; 214 (M^+-2CO , 6) ; 186 (M^+-3CO , 67) ;
 168 (20) ; 160 (12) ; 69 (18) ; 52 (Cr^+ , 100).

b-2) Hydroxyméthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-2
propane diol-1,3 7a : $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$; M = 318

La fraction contenant 7a, obtenue comme décrit en (b) est évaporée. On obtient 35 mg (5 %) d'une huile qui cristallise hors solvant.

F = 134-137°C.

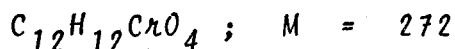
IR (KBr) : 3300 (TF) νOH cm^{-1}
 1950, 1875, 1850 (TF) νCO cm^{-1}

RMN (CD_3COCD_3) : δ 3 (OH) ; 3,88 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-OH}$, s) ; 5,37-6,20 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}$, massif complexe).

SM : m/e (%) : 318 (M^+ , 3) ; 262 (M^+-2CO , 3) ; 234 (M^+-3CO , 15) ;
 186 (perte de CH_2OH et OH à partir de M^+-3CO , 12) ;
 134 (27) ; 108 (20) ; 91 (23) ; 80 (33) ; 52 (Cr^+ , 100).

2) ADDITION SUR L'ETHYLBENZENE CHROME TRICARBONYLE 1b

a) Monocondensation

Phényl-2 propanol-1 chrome tricarbonyle 5b :

0,4 g (1,7 mmol) de 1b et 52 mg de formaldéhyde sont utilisés. Après séparation (éluant : CH_2Cl_2 -éther : 80-20), on obtient 0,12 g (26 %) d'un solide jaune qui est recristallisé dans un mélange hexane- CH_2Cl_2 (3-1).

F = 70-71°C.

Analyse : Calc. % :	C	52,94	H	4,41
Tr. % :		52,76		4,38

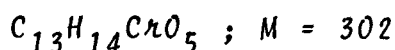
IR ($CHCl_3$) : 3600 (m) ν_{OH} cm^{-1}
1965, 1890 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : δ : 1,28 (CH_3 , d, J = 7 Hz) ; 1,67 (OH) ; 2,65 (CH-, sextuplet) ; 3,71 (CH_2 -OH, d, J = 7 Hz) ; 5,34 (C_6H_5 -Cr, s).

SM : m/e (%) : 272 (M^+ , 7) ; 216 ($M^+ - 2CO$, 1) ; 188 ($M^+ - 3CO$, 19) ;
170 ($M^+ - 3CO - H_2O$, 3) ; 136 (33) ; 105 ($C_6H_5CHCH_3^+$, 100) ;
91 (22) ; 79 (23) ; 77 (22) ; 57 (22) ; 52 (Cr^+ , 60).

b) Influence de la quantité de formaldéhyde : dicondensation

On utilise 0,4 g (1,7 mmol) de 1b ; 104 mg de formaldéhyde. La séparation (éluant : CH_2Cl_2 -éther : 80-20) donne dans l'ordre 32 mg (7 %) de 5b puis 0,25 g (49 %) de 6b qui est recristallisé dans CH_2Cl_2 .

Hydroxyméthyl-2 phényl-2 propanol chrome tricarbonyle 6b

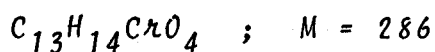
F = 121°C.

Analyse : Calc. % :	C	51,66	H	4,63
	Tr. % :	51,65		4,60

IR (KBr) :	3550, 3325, 3230 (TF)	v OH	cm ⁻¹
	1950, 1870, 1855 (TF)	v CO	cm ⁻¹

RMN (CD₃COCD₃) : δ 1,25 (CH₃,s) ; 3,75 (-CH₂OH, s) ; 3,93 (OH) ;
5,30-6,07 (C₆H₅-Cr, massif complexe).

SM : m/e (%) : 302 (M⁺, 3) ; 274 (M⁺-CO, 2) ; 246 (M⁺-2CO, 7) ; 218
(M⁺-3CO, 45) ; 170 (Cr-C₅H₅-CCH₃=CH₂⁺, 23) ; 160 (18) ;
135 (26) ; 118 (C₆H₅-CCH₃=CH₂⁺, 100) ; 105 (44) ; 91
(44) ; 77 (25) ; 57 (48) ; 52 (Cr⁺, 99).

3) ADDITION SUR L'ISOPROPYLBENZENE CHROME TRICARBONYLE 1cMéthyl-2 phényl-2 propanol chrome tricarbonyle 5c

0,45 g (1,75 mmol) de 1c, 106 mg de formaldéhyde sont utilisés. Après séparation (éluant : CH₂Cl₂-éther : 95-5), on obtient 0,25 g (50 %) d'un solide jaune que l'on recristallise dans un mélange hexane-CH₂Cl₂ (3-2).

F = 79°C.

Analyse : Calc. % :	C	54,55	H	4,90
	Tr. % :	54,59		4,92

IR (CHCl₃) : 3605 (m) ν_{OH} cm⁻¹
1960, 1995 (TF) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : δ 1,29 (CH₃, s) ; 1,58 (OH) ; 3,54 (-CH₂-, s) ; 5,23-5,67
(C₆H₅-Cr, massif complexe).

SM : m/e (%) : 286 (M⁺, 1,3) ; 202 (M⁺-3CO, 9) ; 150 (14) ; 119 (100) ;
105 (15) ; 91 (41) ; 77 (10) ; 57 (11) ; 52 (Cr⁺, 20).

4) ADDITION SUR LE DIPHENYL-1,3 PROPANE CHROME TRICARBONYLE 1e

Phényl-4 hydroxyméthyl-2 (phényl chrome tricarbonyle)-2
butanol-1 6e : C₂₀H₂₀CrO₅ ; M = 392

On utilise 0,3 g (9 mmol) de 1e et 82 mg de formaldé-
hyde. Après séparation (éluant : CH₂Cl₂-éther : 80-20), on ob-
tient 0,24 g (68 %) d'une huile jaune qui cristallise hors sol-
vant.

F = 112-114°C.

IR (KBr) : 3450 (TF) ν_{OH} cm⁻¹
1950, 1865, 1855 (TF) ν_{CO} cm⁻¹

RMN (CDCl₃) : δ 1,94 (CH₂-CH₂- ϕ , t, J = 8Hz) ; 2,67 (CH₂-CH₂- ϕ , t,
J = 8Hz), 3,95 (CH₂-OH, s) ; 5,08-5,80 (C₆H₅-Cr, massif
complexe), 7,23 (C₆H₅).

Remarque : La comparaison de ce spectre avec celui de 1e
montre que seules les hydrogènes benzyliques en α du cycle complexé (tri-
plet centré sur $\delta = 2,43$ ppm) disparaissent.

SM : m/e (%) : 308 ($M^+ - 3CO$, 2) ; 256 ($M^+ - Cr(CO)_3$, 2) ; 208 (53) ;
 147 (10) ; 134 (12) ; 130 (33) ; 117 (16) ; 105
 (26) ; 104 (29) ; 92 (30) ; 91 (100) ; 77 (24) ;
 65 (23) ; 52 (Cr^+ , 6).

DÉCOMPLEXATION DES ARÈNES CHROME TRICARBONYLE

MODE OPERATOIRE :

Le produit à décomplexer est exposé à l'air, en solution dans le dichlorométhane purifié. Après quelques heures, la solution initialement jaune, devient incolore ; on filtre pour séparer le dépôt verdâtre qui s'est formé. Le filtrat est évaporé sous léger vide et on obtient alors le ligand libre désiré.

1) Diphényl-1,2 éthanol 8a : $C_{14}H_{14}O$; M = 198

On utilise 0,3 g (0,89 mmol) de 3a dans 30 ml de CH_2Cl_2 . On obtient une huile qui se solidifie par refroidissement m = 120 mg (68 %).

IR (CCl_4) : 3610 (F) ν_{OH} cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) et SM voir partie IV.

2) Diphényl-1,2 propanol-1 8b : $C_{15}H_{16}O$; M = 212

On utilise 0,3 g (0,86 mmol) de 3b dans 30 ml de

CH_2Cl_2 . On obtient 0,13 g (72 %) d'un mélange de diastéréoisomères sous forme d'une huile colorée.

IR (CCl_4) : 3612 (F) ; 3580 (m) ν_{OH} cm^{-1}

RMN (CDCl_3) et SM voir partie IV.

3) Méthyl-2 diphényl-1,2 propanol 8c : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$; M = 226

On utilise 190 mg (0,52 mmol) de 3c dans 30 ml de CH_2Cl_2 . On obtient 87 mg (74 %) d'une huile colorée.

IR (CCl_4) : 3610 (F) ν_{OH} cm^{-1}

RMN (CDCl_3) et SM voir partie IV.

4) p-tolyl-2 phényl-1 éthanol-1 8d1 : $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$; M = 212

Les 0,22 g du mélange obtenu à partir de 3d comme précédemment rapporté sont dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 purifié puis décomplexé. Le mélange obtenu présente deux taches distinctes en CCM. Les deux composés sont séparés sur colonne de gel de silice (éluant : benzène-hexane-éthanol : 47,5-47,5-5 %) et on isole d'abord une faible quantité d'un composé non identifié. La fraction contenant 8d1 est évaporée. Un résidu solide huileux est obtenu m = 143 mg. En considérant le rendement moyen de l'opération "décomplexation" à environ 70 %, on déduit la quantité de complexe 3d1 initial.

IR (CCl_4) : 3609 (F) , 3460 (m) ν_{OH} cm^{-1}

RMN (CDCl_3) : δ 2,08 (OH) ; 2,30 (CH_3 , s) ; 2,94 ($-\text{CH}_2-$, d, J = 7 Hz) ;
4,82 (CH-OH , t, J = 7 Hz) ; 7,08 ($\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$, s) ;
7,32 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}$, s).

SM : m/e (%) : 212 (M^+ , 2) ; 107 (34) ; 106 ($CH_3-C_6H_4-CH_3^+$ ou C_6H_5CHO , 100) ; 105 (15) ; 91 ($C_7H_7^+$, 30) ; 79 (30) ; 77 (26).

5) p-bis(hydroxy-2 phényl-2 éthyl) benzène 3d2 :

$C_{13}H_{22}O_4$; M = 318

On utilise 330 mg (0,72 mmol) de 3d2 dans 30 ml de CH_2Cl_2 . On obtient 0,162 g (71 %) d'un résidu solide blanchâtre que l'on recristallise à froid à partir d'un mélange benzène-hexane (1-3). Des cristaux blancs sont obtenus.

F = 136°C.

IR (CCl_4) : 3610 (F) ν_{OH} cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) voir partie IV.

ACTION DE L'ACÉTONE- D_6

MODE OPERATOIRE :

Dans un ballon de 10 ml, on introduit 130 mg ($5,37 \cdot 10^{-4}$ mole) de 1b, 60 mg de t.BuOK puis 3 ml de DMSO préalablement distillé et gardé sur tamis moléculaire. On agite à l'aide d'un barreau aimanté durant 30 mn à température ambiante. On ajoute alors goutte à goutte, au moyen d'une seringue, environ 50 mg d'acétone- d_6 pendant 25 mn ; puis on laisse l'agitation pour 30 mn supplémentaires. La solution est hydrolysée.

On extrait à l'éther par 3x10 ml. Les phases étherées sont lavées par 2x20 ml d'eau, puis séchées sur $MgSO_4$. Le résidu restant, après évaporation de solvant est purifié sur colonne de gel de silice. On obtient 85 à 90 mg.

RMN ($CDCl_3$) : (Fig. 1 pour la partie non aromatique).

δ 1,1-1,34 (CH_3- , 3H, massif complexe) ; 2,45 (protons type $-CH_2-$ et $-CHD-$ 1,19 H, q, $J = 7$ Hz) ; 5,25 (C_6H_5-Cr , 5H).

Il apparaît dans le massif des protons méthyliques (fig. 1), raisonnable d'attribuer au méthyl de 1b n'ayant pas réagi et pour lequel $\delta=1,22$ ppm ($J = 7$ Hz), le triplet formé par les deux raies extrêmes et la centrale ($\delta = 1,22$ ppm, $J = 7$ Hz) ; et au méthyl de 9b, le doublet ($J = 5,86$ Hz) formé par les deux raies situées chacune entre la raie extrême et la centrale du massif. On remarque aussi que les intensités relatives des raies du triplet sont dans un rapport supérieur à la théorie (1-2-1) ; ceci ne peut qu'accréditer l'idée quant à l'existence du composé 10b.

Spectre de Masse :

Il s'agit pour cette analyse, de corriger sur le spectre de masse du mélange, les abondances relatives des ions moléculaires des composés 9b et 10b par soustraction sur 9b de la contribution de 1b, et sur 10b de celle de 1b et 9b afin de déterminer approximativement les pourcentages relatifs aux différents constituants.

Le spectre pris sur un échantillon pur de 1b donne les valeurs suivantes : 244 (0,3 %, Cr_{54}) ; 243 (1,5 %, Cr_{53}) ; 242 (6,4 %, Cr_{52}). A partir de ces valeurs, on détermine $\frac{M+1}{M} = 0,23$ et $\frac{M+2}{M} = 0,05$.

Le spectre du mélange donne les valeurs ci-après :
245 (0,4 %) ; 244 (2,1 %) ; 243 (4,1 %) ; 242 (1,9 %).

La contribution de M sur M+1 est déterminée par la relation $\frac{M+1}{M} \times \text{abondance (\%)}$ et celle de M sur M+2 par $\frac{M+2}{M} \times \text{abondance (\%)}$.
(Tableau 10).

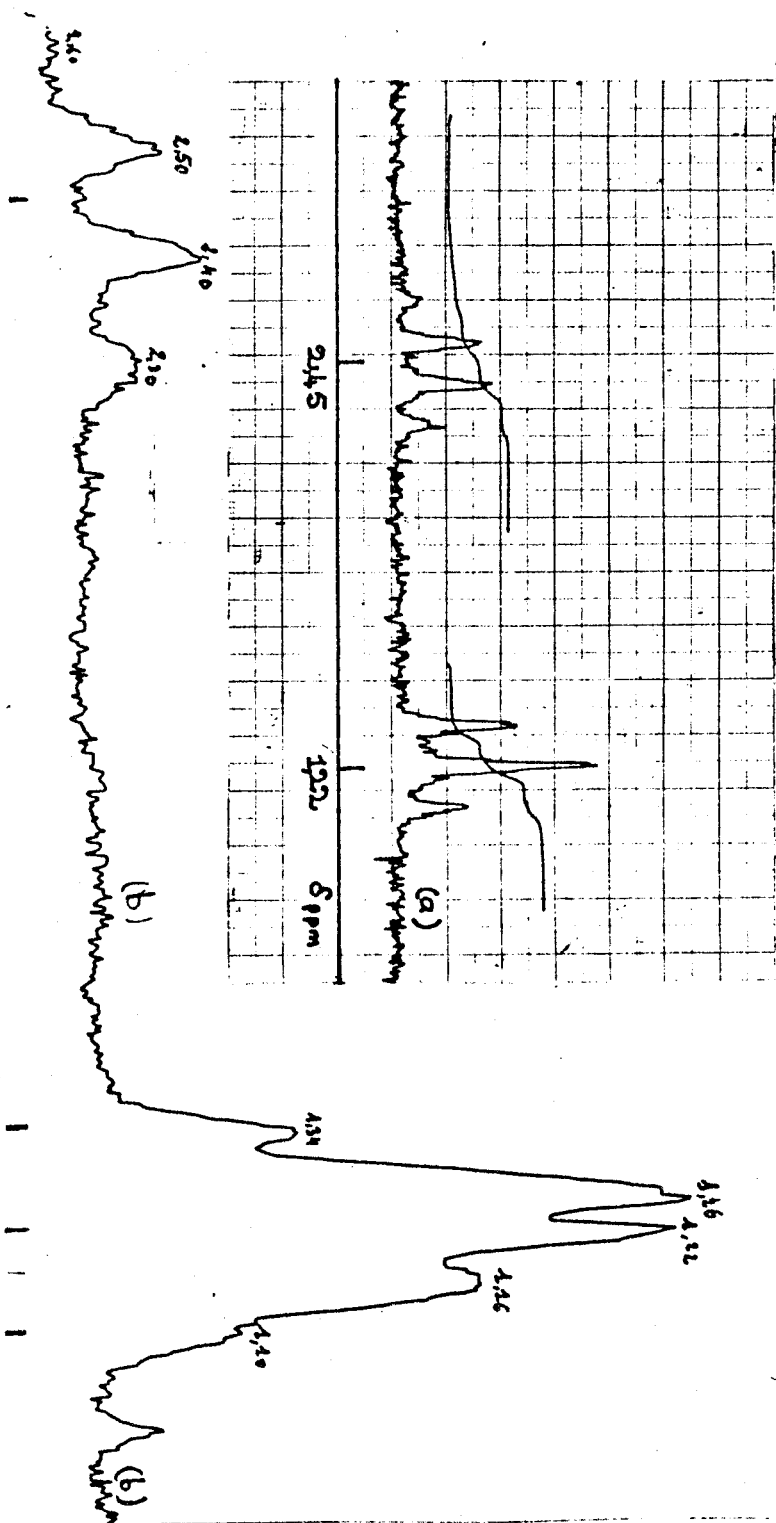


Figure 1 : (partie non aromatique)

- (a) : 1b (éthylbenzène chrome tricarbonyle)
 (b) : 1b + 9b + 10b (mono et dideutérié).

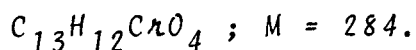
Tableau 10.

	<u>1b</u> -CH ₂ -	<u>9b</u> -CHD-	<u>10b</u> -CD ₂ -	
M ⁺ (%) non corrigé	242 (1,9)	243 (4,1)	244 (2,1)	245 (0,4)
Contribution de <u>1b</u> (-CH ₂ -)	-	0,45	0,1	
Contribution de <u>9b</u> (CHD)	-	-	0,86	0,18
M ⁺ (%) corrigé	242 (1,9)	243 (3,65)	244 (1,14)	245 (0,22)
% des différents constituants	28	55	17	

Exprimés en nombre de protons sur les carbones méthyléniques (CH₂, CHD, CD₂), ces pourcentages représentent 1,11H. Cette valeur est assez proche de celle obtenue par l'analyse du spectre RMN (1,19H).

STÉRÉOCHIMIE

1) Trans hydroxyméthyl-1 indane chrome tricarbonyle 4f



MODE OPERATOIRE :

On utilise 0,45 g (1,77 mmol) de 1f, 108 mg de formaldéhyde, 4 ml de DMSO et 0,3 g de t.BuOK. La réaction dure 1 h.

On procède comme précédemment décrit. La séparation sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 -éther : 90-10) fournit d'abord le complexe initial restant puis 0,26 g (52 %) d'alcool formé. La recristallisation à partir d'un mélange CH_2Cl_2 -hexane donne un solide jaune.

F = 67-69°C ; Litt. (19) = 67-69°C.

IR (CHCl_3) : 3620 (F) ν_{OH} cm^{-1}
1965, 1880 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

RMN (CDCl_3) : δ 1,68 (OH) ; 1,88-3,20 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$, massif complexe) ;
3,72 ($\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$, d, J = 7 Hz) ; 5,33 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$, massif).

SM : m/e (%) : 284 (M^+ , 3,5) ; 200 (M^+-3CO , 12) ; 148 (27) ; 117 ($\text{M}^+-\text{Cr}(\text{CO})_3-\text{H}_2\text{O}$, 100) ; 115 (35) ; 91 (10) ; 52 (Cr^+ , 25).

2) Trans dihydroxyméthyl-1,3 indane chrome tricarbonyle 5f :

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$; M = 314.

On utilise 0,5 g (1,96 mmol) de 1f, 1,3 g de formaldéhyde et 0,4 g de t.BuOK. La réaction dure 1h30mn. Après traitement du mélange réactionnel, on élue par CH_2Cl_2 -éther (80-20) ; il passe d'abord le monoalcool 4f (0,22 g). Le diol 5f est élué ensuite par addition d'éther ; on obtient 100 mg (16 %) d'une huile qui cristallise dans un mélange CH_2Cl_2 -hexane (70-30) sous forme de fines aiguilles jaunes.

F = 125°C.

IR (KBr) : 3310, 3185 (TF) ν_{OH} cm^{-1}
1935, 1900, 1855 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

RM (CD_3COCD_3) : δ 1,85-3,25 ($\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}$, massif complexe) ; 3,71
($-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$, d, J = 7Hz) ; 4,03 (OH) ; 5,33-6,13 ($\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cr}$, massif complexe).

SM : m/e (%) : 314 (M^+ , 9) ; 230 ($M^+ - 3CO$, 9) ; 168 (11,6) ; 148 (22) ; 130 (25,5) ; 129 (90) ; 128 (30) ; 118 (15) ; 117 (100) ; 116 (30) ; 115 (52) ; 91 (18) ; 52 (Cr^+ , 37).

3) Toluène p-sulfonyloxyméthyl-1 indane chrome tricarbonyle
6f : $C_{20}H_{18}CrO_6S$; $M = 438$.

MODE OPERATOIRE :

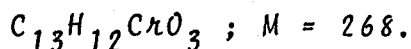
Dans un ballon de 20 ml, on introduit 0,35 g (1,23 mmol) de 4f, 0,495 g (2,6 mmol) de chlorure de paratoluène sulfonyle, puis 4 ml de pyridine sec. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté et gardé à 4°C. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de gel de silice. Après 4 h, de l'eau glacée est ajoutée au mélange. On extrait à l'éther refroidit par 5x10 ml. Les phases étherées réunies sont successivement lavées à l'eau + glace, puis HCl 0,1N et par une solution de bicarbonate de sodium 10 %. On lave à nouveau à l'eau + glace. On sèche sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant, un résidu jaune solide est obtenu. La séparation sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 -hexane : 70-30) fournit 377 mg (70 %) d'une huile jaune qui cristallise à froid dans l'éther. L'alcool 4f, n'ayant pas réagi, reste le long de la colonne.

F = 110-111°C.

Analyse : Calc. % :	C	54,79	H	4,11
Tr. % :		54,81		4,28

IR ($CHCl_3$) :	1960, 1875	(TF)	ν_{CO}	cm^{-1}
	1350, 1200	(TF)	ν_{SO_2-O}	cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : δ 1,92-3,10 ($CH-CH_2-CH_2-$, massif complexe) ; 2,44 ($CH_3-\emptyset$, s) ; 4,05 ($-CH_2-OSO_2-$, d, $J = 7Hz$) ; 5,27 (C_6H_4-Cr , massif) ; 7,31-7,75 ($CH_3-C_6H_4-SO_2-$, AB quartet, $J_{AB} = 8,75 Hz$).

4) Trans méthyl-1 indane chrome tricarbonyle 7f :

MODE OPERATOIRE :

Dans un ballon de 25 ml surmonté d'un réfrigérant à eau et protégé à l'aide des tubes à chlorure de calcium, on introduit 0,23 g (0,52 mmol) de 6f, 0,2g d'hydrure d'aluminium et de lithium puis 10 ml de benzène sec. On agite à l'aide d'un barreau aimanté pendant 6 h à 45°C. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage sur $MgSO_4$, puis évaporation du solvant, on obtient un résidu jaune huileux. La séparation (éluant : éther-hexane 1-4), fournit 85 mg (60 %) d'une huile jaune que l'on recristallise dans l'hexane à basse température. Le tosylate n'ayant pas réagi reste le long de la colonne.

F = 51°C ; Litt. (19) = 46-47°C.

IR ($CHCl_3$) : 1960, 1875 (TF) ν_{CO} cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : δ 1,17 (CH_3 -, d, J = 7 Hz) ; 1,55-3,18 ($CH-CH_2-CH_2$ -, massif complexe) ; 5,37 (C_6H_4-Cr , massif).

SM : m/e (%) : 268 (M^+ , 7) ; 212 (M^+-2CO , 4) ; 184 (M^+-3CO , 40) ; 132 (12) ; 117 (33) ; 115 (10) ; 91 (6) ; 52 (Cr^+ , 100).

15. M.F. SEMMELHACK, J. BISAHA et M. CZARNY, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 768 (1979).
16. G.R. KNOX, D.G. LEPPARD, P.L. PAUSON et W.E. WATTS, *J. Organometal. Chem.* 34, 347 (1972).
17. M.F. SEMMELHACK, W. SEUFERT, L. KELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6584 (1980).
18. G. JAOUEN et R. DABARD, *Tetrah. Lett.* 1015 (1971).
19. D.E.F. GRACEY, W.R. JACKSON, C.H. Mc MULLEN et N. THOMPSON, *J. Chem. Soc. (B)*, 1197 (1969).
20. D.E.G. GRACEY, W.R. JACKSON, W.R. JENNINGS, S.C. RENNISON et R. SPRATT, *J. Chem. Soc. (B)*, 1210 (1969).
21. W.R. JACKSON et C.H. Mc MULLEN, *J. Chem. Soc.*, 1170 (1965).
22. W.R. JACKSON et T.R.B. MITCHELL, *J. Chem. Soc. (B)*, 1228 (1969).
23. A. MEYER et G. JAOUEN, *J.C.S. Chem. Comm.*, 787 (1974).
24. D.J. CRAM et D.I. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5721 (1960).
25. W. STROHMEIER et H. HELLMAN, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.*, 68, 481 (1964).
26. G. FRAENKEL, R.E. CARTER, A. Mc LACHLAN et J.H. RICARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5846 (1960).
27. T.K. WU et B.P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 11, 2796 (1964).
28. J.T. PRICE et T.S. SORENSEN, *Can. J. Chem.*, 46, 512 (1968).
29. R.V. EMANUEL et E.W. RANDALL, *J. Chem. Soc. (A)*, 3002 (1969).
30. F. Van MEURS et H. Van BEKKUM, *J. Organometal. Chem.*, 133, 321 (1977).
31. D.E.F. GRACEY, W.R. JACKSON, W.B. JENNINGS, S.C. RENNISON et SPRATT, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 825 (1966).

32. a) D.L. CARTER, A.T. Mc PHAIL et G.A. SIM, J. Chem. Soc (A),
822 (1966).
b) O.L. CARTER, A.T. Mc PHAIL et G.A. SIM, J. Chem. Soc (A)
1619 (1966).
33. O.L. CARTER, A.T. Mc PHAIL et G.A. SIM, Chem. Comm., 212 (1966).
34. a) J. MULLER et P. GOSER, Chem. Ber., 102, 3314 (1969).
b) J.R. GILBERT, W.P. LEACH et J.R. MILLER, J. Organometal. Chem.
49, 219 (1973).
35. D.J. CRAM et H. STEINBERG, J. Am. Chem. Soc., 73, 5691 (1951).
36. W.R. JACKSON, W.B. JENNINGS, S.C. RENNISON et R. SPRATT,
J. Chem. Soc. (B) 1214 (1969).
37. C.A. KINGSBURG et D.C. BEST, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3440,
(1972).
-

