

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METAUX ASYMETRIQUES—II†,‡

VOIE D'ACCES AUX PREMIERS COMPLEXES PSEUDO TETRAEDRIQUES DU CHROME (0) ENANTIOMERIQUEMENT STABLES

G. JAOUEN,* A. MEYER et G. SIMONNEAUX

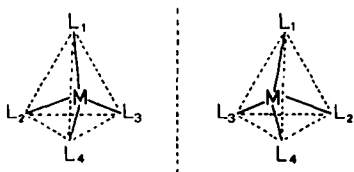
Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. No. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cedex, France

(Received in France 8 January 1975; Received in the UK for publication 27 January 1975)

Abstract—Modes of access to several pseudo tetrahedral complexes having an asymmetric chromium atom are presented. The chirality at the metal atom is demonstrated by NMR. The first enantiomers of chiral chromium (0) are obtained in optically pure forms.

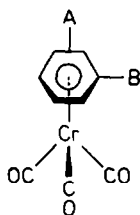
Résumé—Différentes voies d'accès à des complexes pseudo tétraédriques présentant un atome de chrome asymétrique sont décrites. La chiralité centrée sur le métal est mise en évidence par RMN. Les premiers énantiomères à chrome (0) chiral sont obtenus optiquement purs.

Dans le domaine des complexes tétraédriques chiraux des métaux de transition, les acquisitions restent encore fragmentaires. La grande souplesse de la chimie organométallique permet, cependant, d'envisager de nouveaux développements du problème.



Les deux principales difficultés à surmonter concernent l'absence d'une méthode générale de synthèse pour atteindre une structure du type de celle représentée sur le Schéma 1 et l'instabilité énantiomérique prévisible du fait de la grande réactivité et des possibilités de fluctuation des complexes. Ceci explique que seuls des énantiomères des fer et manganèse chiraux aient été signalés.¹

Pourtant, la stabilité énantiomérique des complexes asymétriques présentant une chiralité planaire n'est plus à démontrer. C'est par exemple, le cas des dérivés du benzène chrome tricarbonyl ortho ou méta substitués par deux groupes différents et dont nombre d'exemples de composés optiquement actifs ont été signalés.²



†La Réf. 3 constitue la première partie de cette série.

‡Ce mémoire recouvre une partie de la thèse de 3e cycle soutenue par G. Simonneaux.

On dispose donc par là d'une approche possible à la résolution des premiers énantiomères présentant une chiralité centrée sur un atome de chrome (0), dans la mesure où l'on réussisse à préparer des diastéréoisomères où coexistent les deux types d'asymétrie: centrée et planaire; effectuer leur séparation et détruire, sans racémisation, la chiralité planaire initiale. Cette communication a pour objet de fournir des réponses à ces questions.

Voie d'accès à des complexes présentant un atome de chrome asymétrique

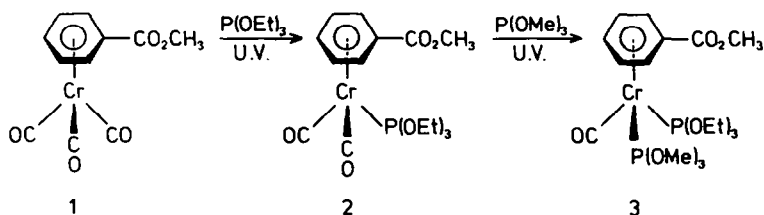
La substitution de deux carbonyles par deux ligands du groupe V_6 identiques a déjà été réalisée par l'un d'entre nous.³ Rappelons qu'elle requiert l'emploi conjugué de ligands à faible effet donneur et de substrats dont les carbonyles sont rendus plus mobiles par greffe de groupes accepteurs sur le noyau aromatique.

Nous nous sommes servis de ces renseignements pour synthétiser une molécule asymétrique en prenant cette fois deux dérivés phosphorés différents. Le complexe 3 attendu est obtenu en deux étapes selon le Schéma.

La substitution du premier carbonyl est réalisée photochimiquement ($\lambda = 320 \text{ nm}$)³ en présence d'un excès de P(OEt)_3 . Puis l'échange du second carbonyl, par P(OMe)_3 , sous irradiation UV, conduit au complexe 3 asymétrique où le chrome est entouré de quatre ligands différents ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$ trépied = 1848 cm^{-1} ; solvant CCl_4).

Malheureusement, ce composé 3 est très instable en solution et se décompose rapidement en présence d'air. Cette instabilité est due à une trop grande densité électronique au niveau du métal qui a pour conséquence, probablement, de labiliser les liaisons chrome-phosphore.

Cette synthèse ne constitue donc pas une voie d'accès exploitable pour le dédoublement d'un composé racémique. Une solution consiste à diminuer la charge négative sur le métal par un choix différent de ligands. La

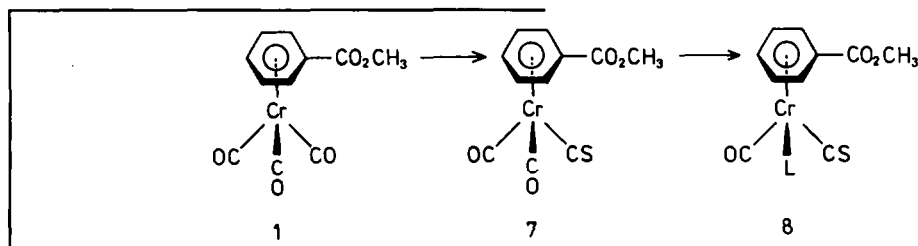


préparation de complexes cationiques chrome carbonylés pouvait ainsi offrir de nouvelles possibilités. Récemment, Connelly⁴ a signalé la substitution d'un carbonyle par un ligand nitrosyle sur l'hexaméthyl benzène chrome tricarbonyle par action de NOPF_6 dans un mélange toluène-méthanol. Cette synthèse constitue la première étape du Schéma ci-dessous.

L'accès à une structure du type de celle recherchée peut dès lors s'envisager par remplacement d'un second carbonyle dans le sel **5** (F 170–180°C déc, $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2062$, 2013 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{NO}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$, solvant CH_2Cl_2).

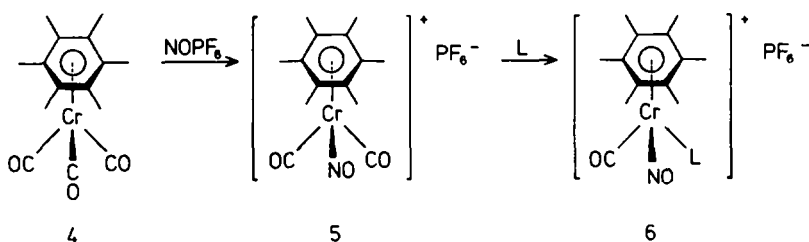
Le succès d'une telle synthèse fournirait d'ailleurs la réponse aux questions de la force relative des liaisons CO et NO et du site des attaques nucléophiles dans ces substrats.

Un récent travail de Hackett et Jaouen⁵ concernant l'action de phosphines sur le tropylium chrome tricarbonyle tétrafluoroborate a fait apparaître des attaques exclusives sur le ligand arénique tandis qu'avec l'analogue



molybdénique on observe la substitution d'un seul carbonyle; la différence de basicité des métaux suffit pour modifier fondamentalement la régiospécificité des réactions.

Dans le cas présent, les produits uniques de substitution d'un carbonyle par un ligand phosphoré L ont été obtenus par échange thermique dans l'acétone. Cette réaction est illustrée dans la deuxième étape du Schéma ci-dessous.



Les caractéristiques IR des différents produits **6** obtenus figurent au Tableau 1.

Tableau 1

L ^a	$\bar{\nu}_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$
P(OMe)_3	1995	1705
P(OEt)_3	1985	1700
PMe_2Ph	1980	1700
$\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PPh}_2$	1950	1670

^a Solvant: CH_2Cl_2 .

La valeur élevée, par rapport au dérivé neutre précédent **3**, des fréquences consignées, reflète l'importante déficience électronique de ces sels. Malheureusement, tous ces dérivés asymétriques sont peu stables en solution. De plus, la préparation de complexes possédant un ligand arénique porteur de substituants autres que des

groupes méthyles a échoué; ces composés se sont révélés instables car l'apport électronique est alors insuffisant. Ces difficultés rendent illusoirs des essais de dédoublement de structures de ce type. Il convient donc de trouver un modèle présentant des caractéristiques électroniques intermédiaires entre celles présentées précédemment.

L'emploi du ligand thiocarbonyle peut *a priori* apporter une solution intéressante. En effet, il ressort des études théoriques comparatives entre le CO et le CS, effectuées par Richards⁶ que le ligand thiocarbonyle est à la fois un meilleur σ donneur et meilleur π accepteur que le ligand carbonyle. En conséquence le groupe thiocarbonyle devrait se lier plus fortement au métal tout en y diminuant sensiblement la densité de charge.

La préparation du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle, déjà signalée au départ du dérivé tricarbonyle,³ constitue la première étape du plan de synthèse.

Puis la substitution d'un second carbonyle de **7** par un ligand L du groupe V_B permet d'atteindre le complexe **8** asymétrique. Ce résultat prouve bien que le retour π du chrome vers le thiocarbonyle est plus important que vers un carbonyle, renforçant d'autant la liaison métal-CS. Il est en accord avec la prévision théorique de Richards⁶ ainsi qu'avec un récent résultat de Butler acquis en série du cymantène.⁷

Tous les produits asymétriques synthétisés **8** sont raisonnablement stables. Le Tableau 2 ci-dessous représente les caractéristiques IR des divers complexes **8** préparés.

Tous ces composés asymétriques doivent pouvoir se prêter à des dédoublements en inverses optiques.

Tableau 2

L	$\bar{\nu}_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$		$\bar{\nu}_{\text{CS}} \text{ cm}^{-1}$
	Trépiéd	Ester	
P(OPh)_3^a	1943	1734	1214
P(OEt)_3^a	1926	1731	1201
AsPh_3^a	1924	1732	1192
PPh_3^a	1924	1729	1190
PMe_2Ph^b	1900	1715	1170

^a CCl_4 .

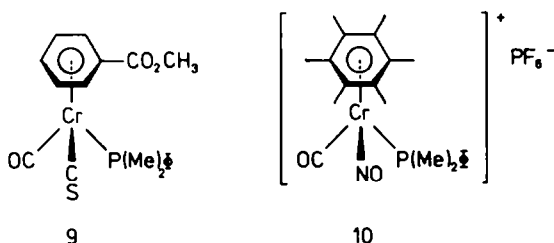
^b Film liquide.

Pourtant il semble bien, sur des critères à la fois de facilité de cristallisation, de force des acides et d'inertie du métal à une racémisation (fonction de la faiblesse de la densité de charge sur le métal), que $P(OPh)_3$ soit le ligand de choix pour d'éventuelles applications en série optiquement active. D'ailleurs la diminution des fréquences IR selon la séquence $P(OPh)_3 > P(OEt)_3 > AsPh_3 > PPh_3 > P(CH_3)_2Ph$ met en évidence l'effet donneur minimum de $P(OPh)_3$.

Mise en évidence de l'asymétrie centrée sur un atome de chrome (0)

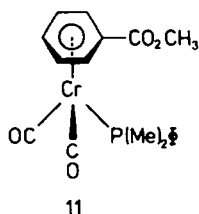
La détection d'une chiralité centrée sur un atome quelconque peut s'effectuer par RMN en mettant en évidence les groupes diastérotopiques. La manifestation en RMN de la chiralité métallée des complexes préparés précédemment en fournirait d'ailleurs une preuve de structure. Cette technique de détection ne nécessite pas un dédoublement des complexes mais elle impose que certains ligands possèdent des groupements magnétiquement non équivalents.

Plusieurs modèles stéréochimiques peuvent être envisagés dont, par exemple, les deux molécules chirales 9 et 10, obtenues par la complexation de la diméthylphényl phosphine, représentées ci-dessous:



Les groupes carbonyle et thiocarbonyle du composé 9 d'une part, et les groupes carbonyle et nitrosyle du sel 10 d'autre part, sont suffisamment différents pour que la diastéréotopie des deux méthyles liés au phosphore se manifeste nettement. En solution dans l'acétone deutérée, ils résonnent à $\delta_{CH_3} = 1.85$ ppm et $\delta = 1.97$ ppm pour 9 et à $\delta_{CH_3} = 1.87$ ppm et $\delta_{CH_3} = 1.95$ ppm pour 10. Chacun de ces quatre signaux est dédoublé, par suite d'un couplage avec le phosphore ($J_9 = 8.5$ Hz et $J_{10} = 10$ Hz).

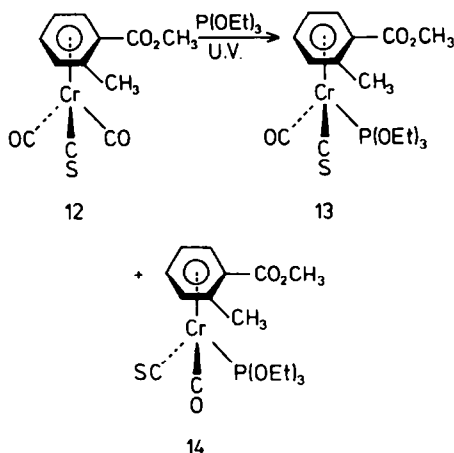
On met ainsi en évidence pour la première fois une chiralité centrée sur un atome de chrome. La validité de cette détection ne peut être suspectée car dans le complexe 11 $C_6H_5CO_2CH_3Cr(CO)_2PMe_2Ph$, $F = 62^\circ C$, qui possède un plan de symétrie, les groupes gem-méthylés restent équivalents. On observe, dans l'acétone deutérée, un seul doublet centré à $\delta = 1.65$ ppm ($J = 8$ Hz).



La greffe sur le chrome du méthyl-2 benzoate de méthyle doit permettre aussi de mettre en évidence une éventuelle asymétrie de l'atome métallique. En effet, le complexe 12, $F = 68^\circ C$, préparé par l'intermédiaire du cyclooctène *cis*³ présente, au même titre que son

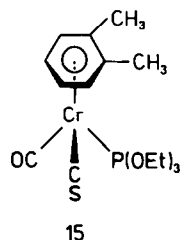
précurseur tricarbonylé, une chiralité planaire due à une disubstitution dissymétrique du cycle aromatique. La création d'une asymétrie centrée sur le chrome doit alors se traduire par la formation de diastéréoisomères, du fait de la superposition, dans la même molécule, d'asymétries planaire et centrométallée.

La dernière étape de cette synthèse par substitution d'un carbonyle de 12 par le triéthylphosphite est montrée en-dessous.



Le problème revient à déceler ces diastéréoisomères. Le spectre du mélange de 13 et 14 dans l'acétone deutérée présente effectivement une différenciation des groupes méthyle et ester, greffés sur le cycle aromatique.

Pour les méthyles, on observe deux signaux d'intensité sensiblement égale à $\delta_{CH_3} = 2.47$ ppm et $\delta_{CH_3} = 2.50$ ppm ($\Delta\nu = 1.8$ Hz). Pour les fonctions esters, on note une résonance à $\delta_{CO_2CH_3} = 3.87$ ppm et $\delta_{CO_2CH_3} = 3.86$ ppm ($\Delta\nu = 0.7$ Hz). Ajoutons que, pour le méthyl-2 benzoate de méthyle chrome dicarbonyle triéthylphosphite, $F = 50^\circ C$, où le métal n'est pas chiral, on n'observe pas de dédoublement des signaux ($\delta_{CH_3} = 2.48$ ppm et $\delta_{CO_2CH_3} = 3.82$ ppm, en CD_3COCD_3). Terminons enfin en remarquant qu'un chrome asymétrique permet aussi de différencier une disubstitution symétrique sur le noyau benzénique. C'est bien ce qui se produit pour l'o-xylène chrome carbonyle thiocarbonyle triéthylphosphite 15 où l'on remarque la diastéréotopie des deux méthyles. Ces groupes résonnent à $\delta_{CH_3} = 2.07$ ppm et $\delta_{CH_3} = 2.11$ ppm (solvant: CD_3COCD_3).



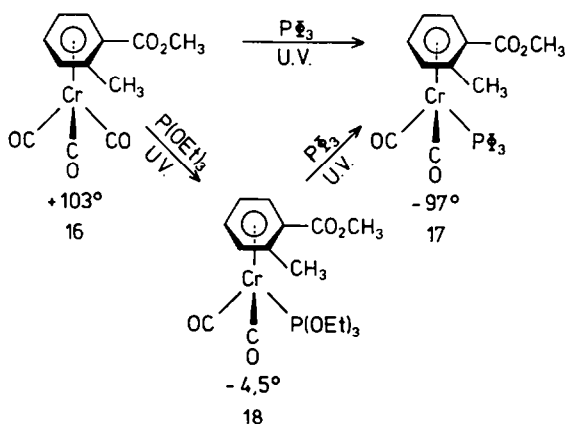
Synthèse des premiers énantiomères présentant une chiralité centrée sur un atome de chrome

Les schémas réactionnels généraux utilisés pour la synthèse des complexes racémiques ont été repris en série optiquement active.

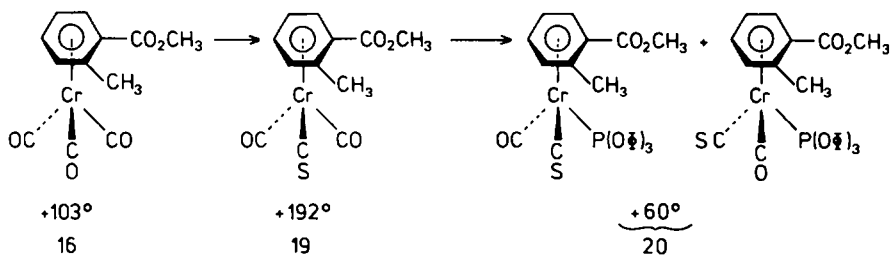
Rappelons à ce propos que les dérivés du benzène chrome tricarbonylé, *ortho* et *méta* substitués par deux groupes différents, présentent une chiralité planaire et sont dédoublables en inverses optiques². Dès lors,

il était tentant d'utiliser un dérivé actif de ce type, comme intermédiaire de dédoublement, dans le mesure où l'on réussirait à supprimer la chiralité planaire en fin de résolution et à éviter toute racémisation parasite. Ce dernier point requiert un examen particulier. Bien que les dérivés du benzène chrome tricarbonyle à chiralité planaire soient énantiomériquement stables, il a été signalé un cas de racémisation⁸ par basculement intramoléculaire du greffon lors d'une substitution nucléophile sur le noyau aromatique. Dès lors, il importe à ce stade de vérifier que tel n'est pas le cas pour une substitution sur le métal.

Ceci a été réalisé au départ du méthyle-2 benzoate de méthyle chrome tricarbonyle **16** obtenu optiquement pur selon la méthode de Meyer et Jaouen.² La corrélation figurant au schéma ci-dessous a été établie:



Le fait que, malgré le passage par **18**, on obtienne toujours le complexe **17** avec le même pouvoir rotatoire, permet de conclure à l'absence de racémisation lors de ces substitutions photochimiques. La coexistence de l'asymétrie planaire et de la chiralité centrée sur l'atome métallique nous a donc permis de synthétiser les deux diastéréoisomères optiquement actifs **20A** et **20B**:



Cette synthèse est inspirée de celle déjà signalée précédemment, à savoir greffe d'un thiocarbonyle puis d'un phosphite. La liaison chrome thiocarbonyle est, sous irradiation ultraviolette, plus difficile à rompre que celle chrome-carbonyle.³

Ceci autorise la substitution sélective d'un phosphite à la place d'un carbonyle. La réaction est effectuée dans le benzène par irradiation à 320 nm environ, avec un rendement de 70%. Ainsi, au départ de l'*o*-méthyl benzoate de méthyle chrome tricarbonyle **16**, $F = 86^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +103^\circ$ ($c = 2.15$; CHCl_3) on isole l'*o*-méthyl benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle **19**, $F = 76^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +192^\circ$ ($c = 1.96$; CHCl_3 ; RMN $\delta_{\text{CH}_3} = 2.53$ ppm et $\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_3} = 3.93$ ppm, singulets,

CD_3COCD_3). Puis, par action du triphénylphosphite, on obtient en quantité équimoléculaire le mélange des diastéréoisomères **20A** et **20B**. Ces deux diastéréoisomères sont séparés par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant benzène-hexane 10:90). Les caractéristiques des deux composés purs sont consignées ci-dessous. La pureté est contrôlée par analyse RMN.

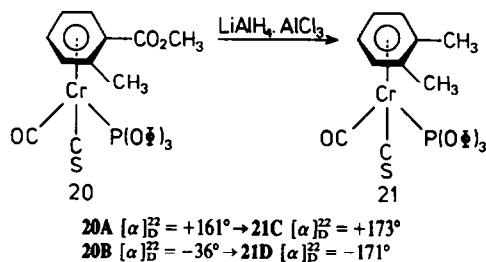
Tableau 3

Composé	F°C	$[\alpha]_D^{25}$ ^a	RMN $\delta_{\text{CO}_2\text{CH}_3}^b$	RMN $\delta_{\text{CH}_3}^b$
A	133	+161°	2.37	3.43
B	111	-36°	2.16	3.48

^a Solvant C_6H_6 .

^b Solvant C_6D_6 .

La chiralité planaire de chacun de ces complexes **20A** et **20B** est ensuite détruite par réduction de la fonction ester à l'aide du mélange $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$. On accède alors à des énantiomères **21** dont l'activité optique est uniquement liée à l'environnement asymétrique de l'atome métallique.



C'est ainsi que le produit **20A** fournit le carbure **21C** $F = 140^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +173^\circ$ ($c = 1.22$; benzène) tandis que **20B** donne son inverse optique D, $F = 140^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -171^\circ$ ($c = 1.38$; benzène). Les méthyles diastéréotopiques des deux complexes **21C** et **21D**, résonnent à $\delta = 1.78$ ppm et $\delta = 1.91$ ppm (C_6D_6). L'égalité, en valeur absolue, des pouvoirs rotatoires de **21C** et **21D** permet de conclure à

l'absence de racémisation lors de la réduction. Ces composés ont alors une pureté optique de l'ordre de 100%, c'est à dire celle des esters précurseurs.

La reproductibilité des courbes de DC (Fig. 1), même après plusieurs jours à 20°C, confirme l'absence de racémisation en solution. Il convient toutefois de conserver les solutions à l'abri de l'air et de la lumière pour éviter des décompositions.

Cette nouvelle méthode d'obtention d'énantiomères centrochirales, par destruction d'une chiralité planaire, paraît présenter un caractère de généralité. En effet, les premiers essais de résolution avec, comme ligands phosphorés, $\text{P}(\text{OEt})_3$ et PPh_3 , au lieu de $\text{P}(\text{OPh})_3$, ont aussi donné des carbures actifs quoique, en ces cas, les

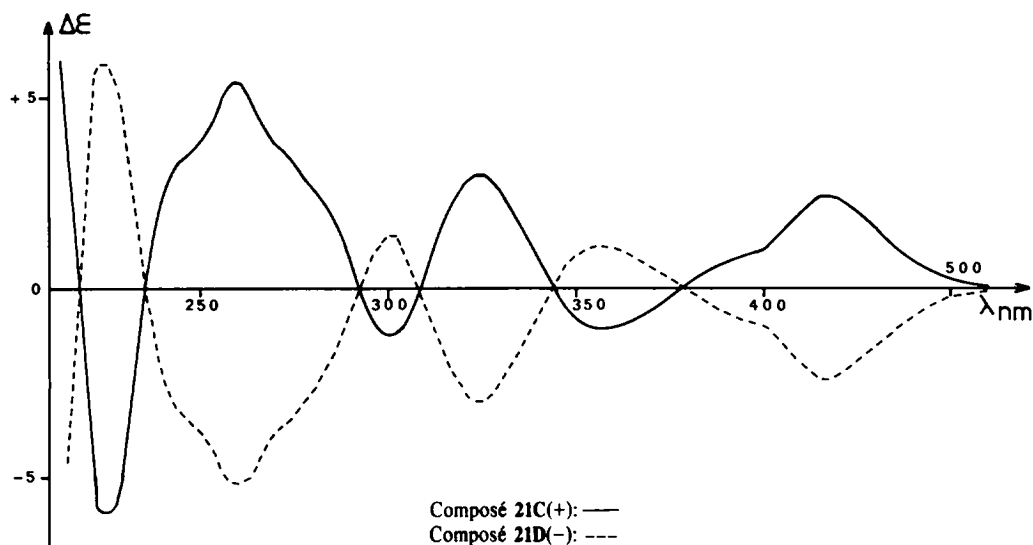
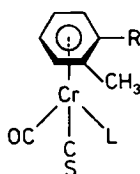


Fig. 1

cristallisations fractionnées n'aient pas encore été menées à leur terme. C'est ainsi que le méthyl-2 benzoate de méthyle chrome carbonyle thiocarbonyle triphénylphosphine, partiellement dédoublé [$\alpha_D^{25} = -75^\circ$ ($c = 0.8$; C_6H_6)] (pureté optique $p = 14\%$), conduit, par réduction de la fonction ester par le mélange $LiAlH_4/AlCl_3$, au diméthyl 1-2 chrome carbonyle thiocarbonyle triphénylphosphine optiquement actif [$\alpha_D^{25} = +76^\circ$ ($c = 0.51$, C_6H_6)].

De même, le complexe $(CH_3)_2CH-CH_2-C_6H_4-CrCOCS P(OEt)_3$ [$\alpha_D^{25} = -11^\circ$ ($c = 0.7$, C_6H_6)] est obtenu partiellement dédoublé ($p = 34\%$) au départ d'un ester présentant une activité optique [$\alpha_D^{25} = -1^\circ$ ($c = 1.08$, C_6H_6)]. Les caractéristiques des produits racémiques correspondants sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4



R	L	IR (cm ⁻¹)	RMN (ppm)
CO ₂ CH ₃	Ph ₃	$\bar{\nu}_{CO}$ ester: 1725 $\bar{\nu}_{CO}$ trépid: 1910	$\delta_{CH_2CH_3}(s)$ 3.32 et 3.38 $\delta_{CH_3}(s)$ 2.46 et 2.56
CH ₃	PPh ₃	$\bar{\nu}_{CO} = 1895$	
CO ₂ CH ₃	P(OEt) ₃	$\bar{\nu}_{CO}$ ester: 1725 $\bar{\nu}_{CO}$ trépid: 1915	$\delta_{CO_2CH_3}(s)$ 3.84 et 3.86 $\delta_{CH_3}(s)$ 2.43 et 2.46
CH ₃	P(OEt) ₃	$\bar{\nu}_{CO} = 1900$	$\delta_{CH_3}(s)$ 2.07 et 2.11

Malgré ces tentatives prometteuses avec $P(OEt)_3$ et PPh_3 , il semble pourtant que $P(OPh)_3$ soit bien le ligand de choix pour d'éventuelles applications de ces chiralités centrées, notamment en catalyse homogène.

Outre ses qualités cryogènes, ce ligand, grâce à un pouvoir donneur compensant sensiblement l'effet attracteur du thiocarbonyle, offre l'avantage de permettre la préparation de complexes dont la densité de charge sur le métal est comparable à celle des précurseurs tricarbonylés.

Ceci est illustré par les données infra-rouge de $C_6H_5CO_2CH_2CrCO_2L$ figurant dans le Tableau 5.

Tableau 5

Ligand	PPh ₃	P(OEt) ₃	P(OPh) ₃	CO	CS
$\bar{\nu}_{CO}$ trépid	1871	1876	1893	1928	1939
cm ⁻¹	1923	1927	1944	1994	1992
k md/Å (CO trépid)	14.53	14.60	14.87	15.36	15.60

* Solvant CCl₄.

La relation entre la densité de charge sur le métal et les fréquences IR des carbonyles a déjà été signalée dans ces complexes,³ de même que la possibilité d'emploi de la formule de Cotton-Kraihanzel pour rationaliser les différences de symétrie des vibrations.⁹ On remarque que les valeurs des constantes de force ainsi calculées pour $P(OPh)_3$ et CS encadrent bien celle du CO. Cette similitude de charge entre le métal chiral et celui du précurseur tricarbonylé laisse augurer des forces de liaisons métal-cycle comparables, et, par là, fait entrevoir des applications de ces complexes asymétriques en catalyse homogène. En effet les dérivés chrome carbonylés se sont révélés des catalyseurs de polymérisation et d'hydrogénation excellents et sélectifs, principalement les complexes du type phényl chrome tricarbonyle qui demeurent encore à ce jour les plus largement étudiés.¹⁰ Des études ultérieures devraient permettre de préciser ces considérations.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont enregistrés à 60 MHz avec un spectrographe Varian A-60. L'enregistrement des spectres Infra-Rouge a été effectué à l'aide d'un appareil Beckman IR 12. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés avec un polarimètre Perkin-Elmer 241 MC. Les concentrations c sont exprimées en g/l. Nous remercions la Société Roussel-Uclaf pour l'enregistrement des courbes de dichroïsme circulaire (appareil Roussel-Jouan, modèle B, solvant: dioxanne). Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler ou d'une platine chauffante équipée d'un microscope. D'une manière générale, les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote pour éviter toute décomposition.

Synthèses en série racémique

Echange de ligands sous irradiation UV

Les conditions opératoires pour les échanges photochimiques ($\lambda = 320$ nm) ont déjà été reproduites.³ Nous ne détaillons ici qu'un seul exemple de synthèse de complexe asymétrique. Les autres réactions s'en inspirent largement.

Benzoate de méthyle chrome carbonyle thiocarbonyle triphényl phosphine. Le mélange 1.44 g (5×10^{-3} M) de benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyl³ et 5.2 g (2×10^{-2} M) de PPh_3 , dissous dans 200 cm³ de benzène est irradié pendant 5 hr. La solution se colore en rouge sombre. Après évaporation du solvant et chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant: éther de pétrole-éther: 80:20), on isole 1.8 g de benzoate de méthyle chrome carbonyle thiocarbonyle triphényl phosphine. On récupère, de plus, 0.4 g de produit de départ. Le dérivé phosphoré est recristallisé dans un mélange (éther de pétrole-éther 40:60), F: 127°. Rdt: 62%. Les caractéristiques des composés asymétriques, du type $C_6H_5CO_2CH_3$, $Cr(CO)(CS)L$ sont consignées dans le Tableau 6 ci-dessous.

d'échange thermique d'un second carbonyle de 5 par des ligands phosphorés s'effectuent selon des modes opératoires similaires. Nous ne détaillerons donc qu'un seul exemple de préparation de sel 6.

Hexaméthyl benzène chrome carbonyle thiocarbonyle diméthyl phényl phosphine hexafluorophosphate. Le mélange 1.1 g (2.5×10^{-3} M) de $(C_6H_5)_3Cr(CO)_2NO$ PF₆ et 1.38 g de PMe_2Ph (10^{-2} M), dissous dans 100 ml d'acétone, est porté à 40°C pendant 30 min dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Après disparition du produit de départ contrôlée par CCM et évaporation du solvant, le complexe attendu est purifié par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant: CH_2Cl_2), puis précipité par addition d'éther. $F_{dec} = 150^\circ C$. Le Tableau 1 présente les caractéristiques infrarouge des divers sels asymétriques synthétisés $(C_6H_5)_3Cr(CO)(NO)L^+PF_6^-$.

Synthèses en série optiquement active

Méthyl-2 benzoate de méthyle chrome tricarbonyle. Cet ester méthylique a été obtenu par action de CH_3N_2 sur l'acide

Tableau 6

L	F	Analyse ou IR					
P(OEt) ₃	huile	C ₁₆ H ₂₃ CrPO ₆ S	Cal.	%	C 45.07	H 5.39	
			Tr.	%	45.35	5.51	
PPh ₃	127°	C ₂₈ H ₂₃ CrPO ₃ S	Cal.	%	C 64.36	H 4.44	
			Tr.	%	63.99	4.30	
		Spectre de masse: ion molec. $m/e = 398$					
PMe ₂ Ph	huile	I.R. $\bar{\nu}_{CO}$ trépid: 1900 cm ⁻¹					
		$\bar{\nu}_{CS}$ trépid: 1170 cm ⁻¹					
		$\bar{\nu}_{CO}$ ester: 1715 cm ⁻¹					
P(OPh) ₃	110°	C ₂₈ H ₂₃ CrPO ₆ S	Cal.	%	C 58.95	H 4.06	
			Tr.	%	58.95	4.24	
AsPh ₃	128°	C ₂₈ H ₂₃ CrAsO ₃ S	Cal.	%	C 59.57	H 4.09	
			Tr.	%	59.59	4.06	

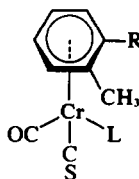
Echange thermique de ligand

Hexaméthyl benzène chrome dicarbonyle nitrosyle hexafluorophosphate 5. Le mélange 3 g (0.02 M) d'hexaméthyl benzène chrome tricarbonyle,¹¹ 1.75 g (0.02 M) de NOPF₆ est dissous dans un solvant composé de méthanol et de toluène (50:50), à température ambiante, sous azote. Après agitation pendant 10 min, le dérivé attendu précipite par addition d'éther. Le sel de nitrosyle est filtré ensuite sur büchner, puis lavé à l'éther. On récupère ainsi 1.8 g d'hexaméthyl benzène chrome dicarbonyle nitrosyle hexafluorophosphate, Rdt: 41%, $F_{dec} = 170-180^\circ$; $\bar{\nu}_{CO} = 2062$ cm⁻¹, $\bar{\nu}_{NO} = 1755$ cm⁻¹, solvant CH_2Cl_2 .⁴ Les réactions

optiquement actif. L'acide lui-même a été dédoublé selon un mode opératoire déjà signalé.² L'antipode dextrogyre se sépare à partir du sel de brucine et son inverse optique est obtenu par l'intermédiaire de la cinchonidine. Le solvant de recristallisation est CH_3CN . Les pouvoirs rotatoires sont conformes à ceux cités pour le produit optiquement pur, F = 86°, $[\alpha]_D^{25} = -103^\circ$, 1R (configuration métallocénique) et F = 86°, $[\alpha]_D^{25} = +102.5^\circ$, 1S (configuration métallocénique).

Méthyl-2 benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle. On irradie 1.43 g (5×10^{-3} M) de méthyl-2 benzoate de méthyle chrome tricarbonyle $[\alpha]_D^{25} = +102.5^\circ$ ($c = 1.92$, $CHCl_3$) dans un

Tableau 7



R	L	F	$[\alpha]_D^{25}$	Analyse			
CO ₂ CH ₃	CO	76°	+192 ^{aa}	C ₁₂ H ₁₀ CrO ₄ S	Calc.	%	C 47.61 H 3.49
					Tr.	%	47.68 3.34
CO ₂ CH ₃	P(OPh) ₃	A 133°	+161 ^{ab}	C ₂₉ H ₂₃ CrPO ₆ S	Calc.	%	C 59.60 H 4.31
					Tr.	%	60.18 4.70
CO ₂ CH ₃ , CH ₃	P(OPh) ₃ , P(OPh) ₃	B 111° C 140°	-36 ^{ab} +173 ^{ab}	C ₂₈ H ₂₃ CrPO ₆ S	Calc.	%	C 62.22 H 4.66
					Tr.	%	61.92 4.62
CO ₂ CH ₃	P(OEt) ₃	50°	-1 ^{ab}	C ₁₇ H ₂₃ CrPO ₆ S	Calc.	%	C 46.16 H 5.83
					Tr.	%	46.36 5.86
CO ₂ CH ₃	PPh ₃	146°	=75 ^{ab}	C ₂₉ H ₂₃ CrPO ₃ S	Calc.	%	C 64.92 H 4.70
					Tr.	%	64.52 4.12

^a Solvant $CHCl_3$, $c \approx 1.05$.

^b Solvant C_6H_6 , $c \approx 1.5$.

Tableau 8. (1S)(CH₃)₂C₆H₄CO₂CH₃C₇(CO)₂L

L	F	$[\alpha]_D^{25}$ ^a		Analyse ou IR			
CO	86°	+103°	C ₁₂ H ₁₀ CrOS	Cal.	%	C 50.36	H 3.52
				Tr.	%	50.41	3.60
PPh ₃	130°	-97°	C ₂₉ H ₂₃ CrO ₄ P	Cal.	%	C 66.92	H 4.84
				Tr.	%	66.70	4.81
P(OEt) ₃	45°	-4.5°	IR (a)	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ester: 1725 cm ⁻¹			
				$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ trépiéd: 1920-1860 cm ⁻¹			
P(OMe) ₃	74°	+8°	C ₁₄ H ₁₀ CrO ₄ P	Cal.	%	C 43.99	H 5.01
				Tr.	%	44.00	4.94

^a Film liquide.^a Solvant: CHCl₃, c = 1.5.

mélange de 150 cm³ de benzène et 50 cm³ de cyclooctène. La solution se colore rapidement en rouge. La disparition du complexe de départ est vérifiée par CCM. Après arrêt de l'irradiation, on ajoute *in situ* 80 cm³ de CS₂ désouxygéné et 1.5 g de PPh₃. La solution est laissée à température ambiante pendant 1 hr. Après évaporation des solvants et purification par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant: hexane-éther 40:60) on obtient 0.98 g de méthyl-2 benzoate de méthyle chrome dicarbonyl thiocarbonyl optiquement actif, F = 76°, $[\alpha]_D^{25}$ = +192° (c = 2.05, CHCl₃).

Méthyl-2 benzoate de méthyle chrome carbonyl thiocarbonyl triphénylphosphite. Sous irradiation, dans le benzène, de 3.02 g (10⁻² M) de méthyl-2 benzoate de méthyle chrome dicarbonyl thiocarbonyl $[\alpha]_D^{25}$ = +192° (c = 2.05, CHCl₃) en présence de 4.5 g (1.5 × 10⁻² M) de P(OPh)₃, la solution devient rapidement rouge sombre. La disparition du produit de départ est contrôlée par CCM. On obtient 2.40 g de méthyl-2 benzoate de méthyle chrome carbonyl thiocarbonyl triphénylphosphite. Ce produit est purifié par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant: éther de pétrole: éther 60:40). Le complexe asymétrique attendu, correspondant à un mélange de diastéréoisomères en quantités sensiblement équimoléculaires, présente $[\alpha]_D^{25}$ = +60° (c = 2.93, C₆H₆). Les deux diastéréoisomères sont ensuite séparés par chromatographie sur plaques de gel de silice (éluant: benzène-hexane 10:90). Le complexe A présentant le R_f le plus grand a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25}$ = +161°, l'autre diastéréoisomère B $[\alpha]_D^{25}$ = -36° (c = 1.5, C₆H₆). L'activité optique du méthyl-2 benzoate de méthyle chrome dicarbonyl thiocarbonyl reste constante après irradiation dans le benzène en l'absence de tout ligand.

Diméthyl 1-2 benzène chrome carbonyl thiocarbonyl triphénylphosphite. Le mélange 0.38 g (10⁻² M) de LiAlH₄ et 1.33 g (10⁻² M) de AlCl₃ dans 100 cm³ d'éther anhydre est agité à 0° pendant 10 min. On ajoute alors rapidement 0.58 g (10⁻³ M) de méthyl-2 benzoate de méthyle chrome carbonyl thiocarbonyl triphénylphosphite A, $[\alpha]_D^{25}$ = +161° (c = 2.40, C₆H₆) dans 80 cm³ d'éther anhydre. La solution est ensuite portée à ébullition, pendant une heure. Après refroidissement, hydrolyse acide (50 cm³ HCl N/10), et purification sur plaques de gel de silice

(éluant: hexane-benzène 50:50), on obtient 0.45 g (Rdt = 82%) de diméthyl 1-2 benzène chrome carbonyl thiocarbonyl triphénylphosphite C. Le complexe est recristallisé dans de l'hexane, F = 140°C $[\alpha]_D^{25}$ = +173° (c = 3.1, C₆H₆). Le second énantiomère D, F = 140°C $[\alpha]_D^{25}$ = -171° (c = 3.4, C₆H₆) est obtenu par réduction au départ de l'autre diastéréoisomère B, F = 111°C, $[\alpha]_D^{25}$ = -36° (c = 1.5, C₆H₆) selon un mode opératoire identique. Les conditions expérimentales utilisées pour les synthèses en série optiquement active avec, comme ligands, P(OEt)₃ et PPh₃ à la place de P(OPh)₃, sont analogues à celles décrites précédemment. Les caractéristiques de tous les composés optiquement actifs préparés sont résumées dans les Tableaux 7 et 8.

Tous les composés figurant dans le Tableau 8 ont la configuration 1S. L'acide 1S o-méthyl benzoïque chrome dicarbonyl triéthylphosphite, F = 108°C possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25}$ = +23° (c = 0.97, CHCl₃).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Brunner, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 249 (1971).
- ^{2a}R. Dabard, A. Meyer et G. Jaouen, *C.R. Acad. Sci.* **268C**, 201 (1969); ^aA. Meyer, *Ann. Chim.* **8**, 397 (1973); ^cR. Dabard et G. Jaouen, *Tetrahedron Letters* 3391 (1969).
- ³G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* **72**, 377 (1974).
- ⁴D. E. Ball et N. G. Connelly, *Ibid.* **55**, 524 (1973).
- ⁵P. Hackett et G. Jaouen, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 2, L 19 (1975).
- ⁶W. G. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 257 (1967).
- ⁷A. E. Fenster et I. S. Butler, *Inorg. Chem.* **13**, 915 (1974).
- ⁸G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* **21**, P 43 (1970).
- ⁹M. Herberhold et C. R. Jablonski, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 241 (1974).
- ^{10a}M. F. Faron, P. A. Lofgren et P. S. Woon, *J.C.S. Chem. Comm.* 246 (1974); ^bE. N. Frankel et R. O. Butterfield, *J. Org. Chem.* **34**, 3930 (1969); ^cM. Cais et A. Rejoan, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 509 (1970); ^dG. Platbrood et L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.* **70**, 393 (1974).
- ¹¹B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 551 (1959).