

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) 381–393
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21609

Synthèse de ferrocènes hétérodichalcogénés à chaînes ouvertes ou pontantes par addition de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2 \cdot 2\text{THF}$ (E = S, Se) à des propynoates

R. Broussier *, M. El Mjidi et B. Gautheron

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 33),
 Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 28 septembre 1990)

Abstract

The addition of lithium salts of 1,1'-ferrocene dithiol and diselenol to propynoates gives exclusively β -substituted propenoates with predominant (Z,Z)-configuration: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (E = S, Se, R = H, C_6H_5). The ester group can be converted sequentially into acid and acid chloride without modification of the configuration. Aluminium trichloride reacts with 1,1'-ferrocenyldi-4-chalcogenabutenoyl chloride (Z,Z) leading to *ortho*-cyclisation products (E = S) and a rearrangement product (E = Se).

Résumé

L'addition des sels de lithium des ferrocènes 1-1' dithiol et disélenol à des propynoates conduit exclusivement à des propénoates β -substitués de configuration (Z,Z) préférentielle. La fonction ester peut être transformée successivement en acide puis chlorure d'acide sans modification de la configuration. Les chlorures de ferrocényl 1,1'-dichalcogéna-4 buténoyle (Z,Z) réagissent avec le trichlorure d'aluminium pour donner des produits de cyclisation *ortho* (E = S) et un produit de réarrangement (E = Se).

Introduction

Nous avons montré [1] que les sels de lithium $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2 \cdot 2\text{THF}$ (E = S, Se) peuvent être utilisés pour préparer une grande variété de ferrocènes hétérodichalcogénés par des réactions de substitution. Nous envisageons maintenant l'implication de ces réactifs dans des réactions d'addition.

Pour développer cette étude, les travaux consacrés à la préparation des chromones et flavones et de leurs analogues soufré et sélénié ont fourni la trame de nos recherches [2–6].

En effet, l'addition d'un anion arylchalcogénate sur la triple liaison du propynoate convenable fournit un β -arylchalcogénopropénoate qui peut conduire après hydrolyse et cyclisation électrophile à une chalcogénochromone.



Schéma 1

Appliquée aux ferrocénylchalcogénolithiens, cette suite de réactions présente une dimension absente dans la chimie aromatique par l'aspect tridimensionnel des espèces ferrocéniques. En effet, une cyclisation homoannulaire génère une chiralité pour tous les composés dissymétriquement substitués sur les carbones 1 et 2 et une cyclisation hétéroannulaire conduit à des structures présentant une géométrie très particulière qui rigidifie le squelette ferrocénique.

Résultats et discussion

β -Ferrocénylthio et β -ferrocénylsélénopropénoates

L'addition des éléments constitutifs d'un chalcogénol, RE d'une part et H d'autre part, sur une triple liaison activée par un groupement électroattracteur, peut conduire à des résultats qui diffèrent par la régiosélectivité et la stéréosélectivité (Schéma 1).

Par exemple, la régiochimie de l'addition peut être contrôlée en favorisant une addition ionique en milieu basique (éq. 1) ou une addition radicalaire (éq. 2) en milieu neutre. Ainsi, en milieu basique, l'addition de thiols aromatiques à des esters α,β acétyléniques [3], des cétones α,β acétyléniques [4] ou des arylpropynoates [2] conduit à la fixation du groupe phénylthio sur le carbone β .

Les tentatives d'addition ionique que nous avons réalisées utilisent les sels de lithium des ferrocènes dichalcogénols. Ces sels se préparent directement à partir de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \cdot \text{TMEDA}$ [1] alors que les sels de sodium ou de potassium qui constituent la quasi totalité des espèces ioniques habituellement utilisées ne sont pas directement accessibles. Ils nécessiteraient la transformation des sels de lithium en chalcogénols puis la salification ultérieure de ces derniers.

Nous avons choisi, comme substrat, deux molécules commercialisées: le propynoate d'éthyle ($\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{H}$) et le phénylpropynoate d'éthyle ($\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$).

L'addition des ferrocénodithiolate et disélénolate de lithium à ces propynoates fournit uniquement les composés d'addition de type Michaël (C) schématisés ci-dessous (Schéma 2) (nous n'avons pas mis en évidence d'espèces impliquant la mise en oeuvre d'un seul des sites du réactif ferrocénique):

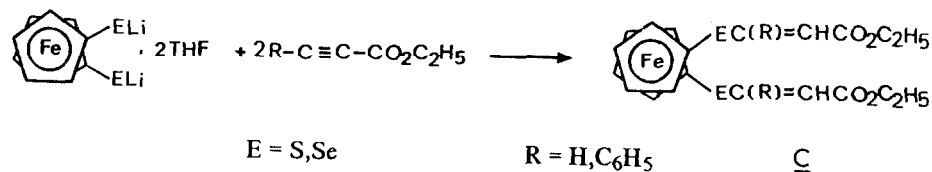


Schéma 2

La régiospécificité étant précisée, plusieurs produits peuvent, néanmoins, être obtenus puisque deux configurations sont possibles pour les doubles liaisons: la littérature [2] indique que l'addition d'un arylchalcogénate conduit très préférentiellement à l'isomère (*Z*). Dans notre cas, les isomères peuvent être de type (*Z,Z*), de type (*E,E*) ou éventuellement mixte (*E,Z*). Nous avons observé une addition stéréospécifique lorsque R est le noyau benzénique mais une stéréosélectivité peu marquée quand R est un hydrogène. L'isomère unique ou prépondérant est toujours l'isomère (*Z,Z*) et nous n'avons pas constaté de différence significative quand on change le chalcogène (soufre ou sélénium).

On sait qu'un solvant polaire favorise la formation de l'isomère (*Z*) [3,4] et nous avons observé que la température était un facteur prépondérant dans l'orientation de la stéréochimie. En effet, le passage de la température ambiante à -40°C permet d'obtenir uniquement l'isomère (*Z,Z*) quand on condense le propynoate d'éthyle ($\text{R} = \text{H}$) sur les ferrocènes dichalcogénates.

La recherche des possibilités d'isomérisation ($\text{Z,Z} \rightleftharpoons \text{E,E}$) et éventuellement ($\text{Z,Z} \rightleftharpoons \text{Z,E} \rightleftharpoons \text{E,E}$) n'est pas immédiate. Les réactions et conditions qui permettent l'isomérisation sont à la fois nombreuses et peu généralisables. Parmi ces réactions, on peut citer l'action de l'iode [10a], de l'acide polyphosphorique [10b], du thiophénol [10c], du sélénium [10d]. Toutes ces méthodes sont absolument inopérantes dans notre cas. Toutefois, l'irradiation par les ultraviolets d'une solution, dans le tétrahydrofurane, d'un ester (*Z,Z*) provoque la formation des isomères (*E,Z*) et (*E,E*) mais en quantités tout juste décelables. Par contre, nous avons observé une isomérisation importante par un simple chauffage à quelques degrés au-dessus du point de fusion. Malheureusement, cette technique simple provoque la dégradation d'une très grande partie des esters: en plus des produits attendus, on détecte par chromatographie sur couche mince essentiellement du ferrocène, accompagné d'un grand nombre de produits qui n'ont pas été identifiés.

L'attribution de la configuration (*Z*) ou (*E*) se fait sans ambiguïté à l'aide des spectres de RMN ^1H (voir plus loin). La mise en évidence par CCM de plusieurs isomères dans un mélange réactionnel est également facile. Nous avons, par contre, rencontré d'énormes difficultés quand nous avons tenté de séparer les esters isomères par chromatographie préparative. On observe une adsorption irréversible très importante et une très faible séparation entre chacun des isomères. Nous n'avons pas réussi à trouver un compromis entre les dimensions des colonnes, les quantités de silice et les éluants qui nous permette d'isoler en quantité convenable pour des synthèses ultérieures, les isomères (*Z, E*) et (*E, E*) qui ont les vitesses d'éluion les plus faibles. De plus, il n'est pas possible de conserver des échantillons purs des quatre isomères (*E,E*) $\text{R} = \text{H}$ ou C_6H_5 , $\text{E} = \text{S}$ ou Se obtenus dans les fractions de queue des chromatographies. Ainsi, partant d'échantillons chromatographiquement purs, le laps de temps nécessaire à la mise en solution et au tracé d'un spectre de RMN est suffisant pour que l'on décèle les signaux attestant la présence d'une configuration (*Z*). La chromatographie sur couche mince montre alors l'existence de l'isomère (*E,Z*).

Les quatre isomères (*E,Z*) ont été décelés par chromatographie mais n'ont pu être isolés diastéréomériquement purs.

En revanche, les quatre isomères (*Z,Z*) $\text{R} = \text{H}$ ou C_6H_5 , $\text{E} = \text{S}$ ou Se ont été obtenus parfaitement purs soit directement par synthèse, soit dans les fractions de tête des chromatographies quand les conditions opératoires conduisaient à l'obten-

Tableau 1

Caractéristiques des diesters C: $\text{Fe}[\text{C}_3\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ (Z,Z) [(m/e; abondance %); ν en cm^{-1} ; F: forte, m = moyenne, f = faible]

R	Méthode	E = S	E = Se
C_6H_5	Masse	M^+ (598; 90); (507; 4), (424; 4), (327; 60), (296; 10), (283; 100), (281; 87), (253; 18), (197; 10), (165; 15)	M^+ (694; 54), (375; 51), (331; 50), (329; 47), (301; 24), (296; 65), (255; 31), (175; 45), (165; 45), (147; 37), (130; 100)
	IR	1691F; 1605f; 1575F; 1484f; 1365f; 1318m; 1235m; 1170F; 1090f; 1029m; 855f; 826f; 776m; 703m; 660f; 494m; 429f	1680F; 1607f; 1573F; 1430f; 1360f; 1316F; 1230f; 1182F; 1088f; 1028m; 858f; 828m; 773m; 703m; 613f; 488m
H	Anal. %	Trouvé: C, 64.53; H, 5.09; Fe, 9.36; S, 10.71. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{FeO}_4\text{S}_2$ calc.: C, 64.21; H, 5.05; Fe, 9.30; S, 10.71. F 230 °C. Rdt. 70%.	Trouvé: C, 55.11; H, 4.36; Fe, 7.59; Se, 23.44. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{FeO}_4\text{Se}_2$ calc.: C, 55.51; H, 4.36; Fe, 8.06; Se, 22.8. F = 240 °C. Rdt. 66%.
	masse	M^+ (466; 71), (418; 4), (355; 4), (251; 21), (220; 14), (207; 100), (205; 94), (117; 14), (153; 8), (121; 8)	M^+ (542; 66), (299; 21), (255; 79), (253; 100), (236; 20), (225; 20), (220; 66), (219; 61), (201; 20), (175; 31)
IR	1691F; 1564F; 1582F; 1568F; 1474f; 1370m; 1293F; 1232F; 1218F; 1170F; 1028m; 969f; 948f; 890f; 799F; 701m; 488m; 430f	1686F; 1558F; 1464m; 1364m; 1331F; 1294f; 1194F; 1144F; 1094m; 1020F; 933m; 877f; 837m; 810F; 743f; 677f	
	Anal. (%)	Trouvé: C, 52.79; H, 4.91; Fe, 12.70; S, 14.19. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{FeO}_4\text{S}_2$ calc.: C, 53.18; H, 4.96; Fe, 12.51; S, 14.36. F 142 °C. Rdt. 80%.	Trouvé: C, 44.84; H, 4.08; Fe, 10.55; Se, 29.85. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{FeO}_4\text{Se}_2$ calc.: C, 44.46; H, 4.10; Fe, 10.33; Se, 29.23. F 138 °C. Rdt. 80%.

Tableau 2

Caractéristiques en RMN ^1H des diesters C: $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{E}(\text{R})=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ (CDCl_3 , déplacement chimique, multiplicité et intensité relative entre parenthèses, constante de couplage en hertz entre crochets

	H_α	R	C_5H_4	CH_2CH_3
$\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$				
(Z, Z)	5.82(s,1)	7.04(m,5)	4.01(s,4)	4.25(q,4), 1.32(t,3), [7,2]
(E, E)	5.33(s,1)	7.32(m,5)	4.46(m,4)	
$\text{E} = \text{Se}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$				
(Z, Z)	6.18(s,1)	7.02(m,5)	3.95(s,4)	4.27(q,2), 1.33(t,3) [7,2]
(E, E)	5.57(s,1)	7.32(m,5)	4.36(m,4)	3.88(q,2), 0.98(t,3) [7]
$\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{H}$				
(Z, Z)	5.76(d,1) [10]	7.03(d,1) [10]	4.33(m,2) 4.44(m,2)	4.17(q,2), 1.31(t,3) [7,2]
(E, E)	5.34(d,1) [15]	7.59(d,1) [15]	4.42(s,4)	4.12(q,2), 1.23(t,3) [7]
$\text{E} = \text{Se}, \text{R} = \text{H}$				
(Z, Z)	6.23(d,1) [10]	7.56(d,1) [10]	4.30(m,2) 4.41(m,2)	4.24(q,2), 1.32(t,3) [7,2]
(E, E)	5.69(d,1) [15]	7.59(d,1) [15]	4.38(m,4)	4.12(q,2), 1.23(t,3) [7]

tion d'un mélange. Ce sont des solides jaunes très solubles dans les solvants organiques usuels, ils sont recristallisés dans le toluène pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ou le pentane pour $\text{R} = \text{H}$ (Tableau 1).

Nous avons privilégié l'étude en RMN ^1H des composés précédents (Tableau 2) car la présence de l'hydrogène sur la double liaison dans le motif $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ constitue une sonde très sensible à la configuration autour du motif éthylénique.

La littérature [2] indique que le déplacement chimique, dans CDCl_3 , du proton des arylthio et arylselenopropénoates varie entre 5.90 et 6.45 ppm pour les stéréoisomères (Z) et entre 5.20 et 5.50 ppm pour les stéréoisomères (E). On retrouve un domaine de résonance analogue dans le cas de nos dérivés ferrocéniques: 5.76 à 6.23 ppm pour les structures de type (Z, Z) et 5.33 à 5.69 ppm pour les structures de type (E, E). Cette analogie constitue le critère le plus immédiat qui nous a permis d'attribuer une configuration définie aux produits que nous avons isolés. De plus, l'examen des constantes de couplage entre protons éthyléniques dans le cas des structures présentant un hydrogène en α et β permet de confirmer les configurations proposées. On observe un 3J de 10 Hz (couplage *cis*) pour l'isomère majoritaire ou exclusif et un 3J de 15 Hz (couplage *trans*) pour l'autre arrangement.

Comme il est habituel dans les composés ferrocéniques, on constate l'indépendance magnétique de chacun des cycles et le chaînon de structure (Z) présente les mêmes signaux quand il appartient à l'isomère (Z, Z) ou à l'isomère (E, Z). Il en est évidemment de même pour le chaînon de structure (E) et l'examen du spectre de RMN ne permet pas, dans le cas d'un mélange d'isomères, d'en préciser la composition.

Cyclisation des chaînons 4-thia ou séléna buténoyle

Bien que des représentants de chromones, flavones et de leurs analogues chalcogénés aient été préparés [5], on peut remarquer qu'aucune des synthèses ne constitue une méthode générale. C'est le cas pour la cyclisation électrophile des

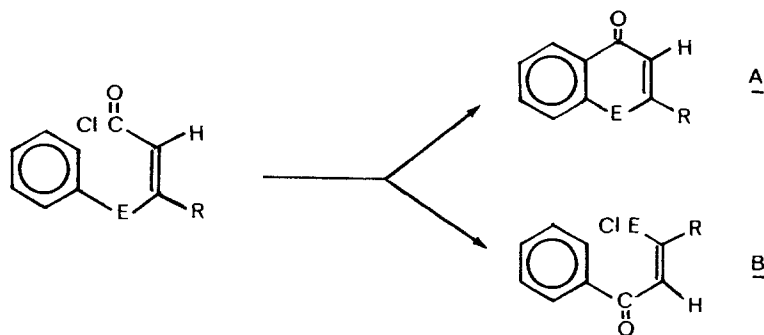


Schéma 3

acides β -arylchalcogénopropénoïques obtenus par une addition de Michaël de l'anion arylchalcogénate sur les propynoates appropriés.

Les possibilités de cyclisation dépendent étroitement de la nature du chalcogène. Pour le soufre [2], on obtient exclusivement les composés d'acylation en *ortho* du type **A** (Schéma 3). Pour le tellure [6], on observe des produits de réarrangement schématisés par **B** et dont la formation procède d'une acylation ipso. Dans le cas du sélénium, on rencontre les deux comportements qui dépendent cette fois de la nature de R [2].

L'accès à des structures cycliques de type **A** est a priori possible en une seule étape en utilisant les esters **C** $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5]_2$, les acides **D** $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCOOH}]_2$ (Tableau 3) ou les chlorures d'acide **E** $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCOCl}]_2$.

Nous avons indiqué ci-dessus que le chauffage des esters **C** (*Z,Z*) provoquait uniquement une isomérisation autour de la double liaison accompagnée d'une décomposition importante.

L'utilisation d'acide polyphosphorique ou d'anhydride trifluoroacétique, réactifs habituels de cyclisation en chimie du ferrocène ne nous a pas permis au départ des acides **D** de récupérer des composés définis. Ces acides sont en effet des composés très insolubles, ce qui peut expliquer les difficultés que nous avons rencontrées.

La synthèse des chlorures d'acide, qui apparaît donc nécessaire pour tenter une cyclisation, s'est avérée assez délicate. Mis en présence de chlorure de thionyle ou de trichlorure de phosphore, dans le toluène par exemple, les quatre acides **D** sont décomposés en espèces que nous n'avons pas identifiées. Les deux acides pour lesquels R = H, E = S ou Se et celui pour lequel R = C_6H_5 , E = S sont transformés en chlorures d'acide (**F**) au moyen du chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane. Les analogues benzéniques sont préparés dans le chlorure d'oxalyle pur [2,5,6] mais les acides ferrocéniques **D**, dans les mêmes conditions, ne conduisent pas uniquement aux chlorures **F** et on observe une décomposition importante. L'acide pour lequel R = C_6H_5 , E = Se a un comportement singulier. Soumis à l'action du chlorure d'oxalyle, il se transforme quantitativement en un composé **G** qui n'est pas le chlorure d'acide attendu (voir plus loin). Pour atteindre le chlorure cherché **F**, il est nécessaire de préparer intermédiairement le sel de sodium qui réagit quantitativement sur le chlorure d'oxalyle.

L'examen des caractéristiques de RMN ^1H des acides et des chlorures d'acide (Tableau 4) permet de constater que la saponification des esters et la transformation

Tableau 3

Caractéristiques des diacides D: $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCO}_2\text{H}]_2$ (Z,Z) (ν en cm^{-1} ; F = forte, m = moyenne, f = faible)

R	Méthode	E = S	E = Se
C_6H_5	IR	3067m; 2929m; 2698f; 2589f; 2502f; 1669F; 1600f; 1557F; 1484f; 1441f; 1408m; 1304m; 1242F; 1206F; 1022m; 888m; 841m; 826f; 768f; 700F; 682m; 606f; 512f; 497m	3-078m; 2982m; 2808f; 2680f; 2567f; 1662F; 1518f; 1564f; 1492f; 1412m; 1307m; 1240F; 1210F; 1205f; 845f; 823f; 761f; 696F; 630f; 610f; 497m
	Anal. (%)	Trouvé: C, 60.68; H, 4.19; Fe, 10.15; S, 11.74. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 61.19; H, 4.08; Fe, 10.29; S, 11.82. $F > 260^\circ\text{C}$. Rdt. 82%.	Trouvé: C, 52.25; H, 3.87; Fe, 8.47; Se, 23.92. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Se}_2\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 52.85; H, 3.48; Fe, 8.77; Se, 24.42. $F > 260^\circ\text{C}$. Rdt. 80%.
H	IR	3002m; 2937m; 2850f; 2756f; 2655f; 2568f; 1673F; 1572F; 1419m; 1387f; 1340f; 1250F; 1118m; 1029f; 964f; 932f; 888f; 834f; 808m; 779m; 707f; 674f; 508f; 440f	2980m; 2922m; 2828f; 2734f; 2633f; 2545f; 1658F; 1651F; 1412m; 1390f; 1351f; 1333m; 1246F; 1163m; 1148f; 1025f; 924f; 873f; 830f; 805m; 747m; 664m; 609f; 487m
	Anal. (%)	Trouvé: C, 48.54; H, 3.55; Fe, 14.44; S, 16.48. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 49.24; H, 3.61; Fe, 14.31; S, 16.43. $F > 260^\circ\text{C}$. Rdt. 76%.	Trouvé: C, 39.52; H, 3.08; Fe, 11.60; Se, 32.29. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Se}_2\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 39.70; H, 2.91; Fe, 11.53; Se, 33.05. $F > 260^\circ\text{C}$. Rdt. 75%.

Tableau 4

Caractéristiques en RMN ^1H des acides **D** et chlorures **E**: $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{E}(\text{R})=\text{CHCOX}]_2(\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ pour $\text{X} = \text{OH}$, CDCl_3 pour $\text{X} = \text{Cl}$, déplacement chimique, multiplicité et intensité relative entre parenthèses, constante de couplage en hertz entre crochets)

E	R	X	H_α	R	C_5H_4	COOH
S	C_6H_5	OH	5.80(s,1)	7.15(m,5)	4.10(m,4)	12.30(s,1)
Se	C_6H_5	OH	6.20(s,1)	7.25(m,5)	4.05(m,4)	12.40(s,1)
S	H	OH	5.80(d,1) [10]	7.35(d,1) [10]	4.40(m,4)	12.20(s,1)
Se	H	OH	6.25(d,1) [10]	7.55(d,1) [10]	4.35(m,4)	12.35(s,1)
S	C_6H_5	Cl	6.20(s,1)	7.10(m,5)	4.10(m,4)	
Se	C_6H_5	Cl	6.45(s,1)	7.35(m,5)	4.30(m,4)	
S	H	Cl	6.10(d,1) [10]	7.20(d,1) [10]	4.40(m,4)	
Se	H	Cl	6.70(d,1) [10]	8.00(d,1) [10]	4.45(m,4)	

en chlorure d'acide ne modifient pas la configuration autour de la double liaison carbone-carbone.

Nous avons tenté la réaction de Friedel et Crafts cyclisante en présence de trichlorure d'aluminium dans le dichlorométhane. En ce qui concerne le mode de cyclisation, on sait que dans la chimie des ferrocènes portant des chaînes latérales carbonées susceptibles d'être cyclisées, les chaînons à quatre carbones conduisent exclusivement à des composés homocondensés de type cyclohexénonique [7]. Si les cycles sont disubstitués dissymétriquement, il existe une chiralité planaire et dans ce cas on doit détecter deux diastéréoisomères: un composé racémique A_1 et un composé *méso* A_2 (Schéma 4) [8].

Les observations que nous avons effectuées n'ont pas vérifié très exactement ces prévisions théoriques. Il convient de discuter, un à un, le comportement des quatre chlorures d'acide en présence de trichlorure d'aluminium.

Seul le chlorure d'acide $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{E} = \text{S}$, permet d'obtenir par Friedel et Crafts interne deux structures de type A_1 et A_2 . Ces composés sont isolés avec de faibles rendements (de l'ordre de 20%) après une chromatographie qui permet d'éliminer

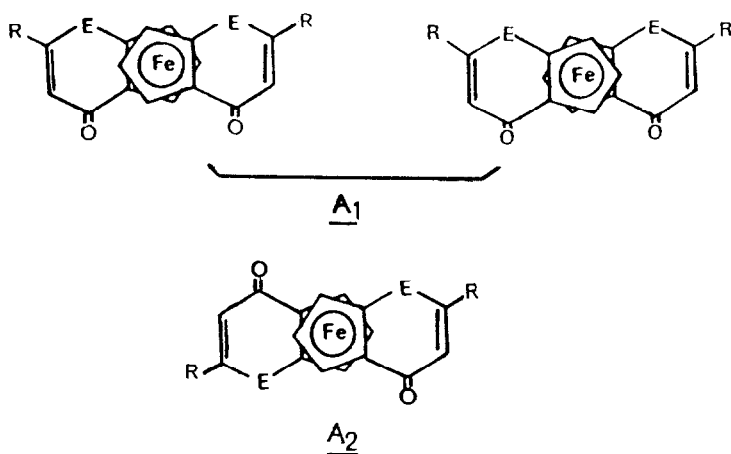


Schéma 4

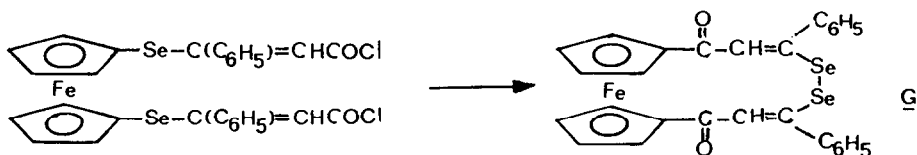


Schéma 5

plusieurs autres composés dont nous n'avons pas précisé la nature. Les deux produits A_1 et A_2 présentent des différences nettes dans leurs spectres de RMN ^1H (cf. partie expérimentale): on observe pour les trois protons ferrocéniques un système ABC pour le racémique A_1 et un système AA'X caractéristique du composé *méso* A_2 .

Pour $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $E = \text{Se}$, le mélange réactionnel est également très complexe et parmi les fractions de chromatographie, on ne décèle, par contrôle en RMN ^1H , aucun composé dont les caractéristiques spectroscopiques correspondent à des diastéréoisomères tels que A_1 et A_2 . Cependant, nous avons isolé et identifié le produit formé majoritairement (40%). Il s'agit du composé hétérocondensé **G** dans lequel l'ancrage au cyclopentadiényle est le carbone du carbonyle, le chalcogène se trouvant rejeté à l'autre extrémité de la chaîne (Schéma 5).

Ce comportement est inattendu car le chlorure d'acide analogue de la série benzénique donne exclusivement la sélénoflavone de type **A** [6b]. La formation de composé **G** s'explique vraisemblablement par une acylation *ipso* donnant un complexe **H**, de type **B** (Schémas 3 et 6), qui se transforme, dans le cas particulier de l'édifice ferrocénique, par une réaction intramoléculaire.

Le protocole opératoire utilise au dernier stade l'hydrolyse du mélange réactionnel. Or, on sait que les sélénochlorures sont rapidement hydrolysés [9] en donnant exclusivement ou partiellement le diséléniure correspondant. Au départ de **H**, cette réaction de couplage par hydrolyse peut se produire entre les deux greffons et conduire à **G**. La structure hétérodisubstituée et cyclique est établie, sans ambiguïté, par examen (cf. partie expérimentale) du spectre de masse et du spectre de RMN ^1H qui traduit la monosubstitution de chaque cyclopentadiényle et la présence d'un groupement carbonyle en α de ces noyaux.

Les expériences que nous avons effectuées montrent que les chlorures d'acide avec $R = \text{H}$ conduisent aux mêmes espèces que leurs homologues phénylés. L'examen du spectre de RMN ^1H du mélange réactionnel laisse apparaître pour $E = \text{S}$ les massifs attendus pour les diastéréoisomères A_1 et A_2 et pour $E = \text{Se}$ des massifs attribuables à une structure de type **G**. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de séparer et de purifier chacun de ces composés. La chromatographie sur

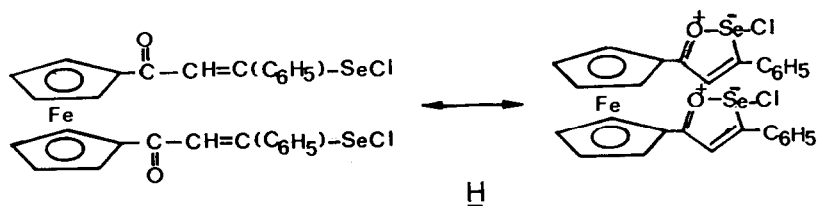


Schéma 6

couche mince permet de déceler les différents produits présents dans le mélange réactionnel mais au stade préparatif nous avons constaté une adsorption irréversible sur couche mince aussi bien que sur colonne. Les tentatives de purification par recristallisation se sont également soldées par des échecs.

Partie expérimentale

La synthèse et les manipulations des complexes organométalliques sensibles à l'air ont été effectuées en atmosphère d'argon en utilisant une technique dérivée des tubes de Schlenk. Les solvants ont été desséchés et désoxygénés à l'aide du complexe sodium-benzophénone puis distillés au moment de leur emploi. Les points de fusion ont été déterminés sur banc chauffant Kofler. Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS. Les spectres de RMN ^1H ont été tracés à l'aide d'un appareil JEOL FX 100, les spectres infrarouges (dispersion dans KBr) à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 580 B et les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Finnigan 3300 par ionisation électronique de l'échantillon dans la source (tension d'accélération 70 eV).

Action des sels de lithium $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2 \cdot 2\text{THF}$ ($E = \text{S}, \text{Se}$) sur les propynoates d'éthyle $\text{RC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($R = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$)

Tous les β ferrocénylchalcogénopropénoates sont préparés de la même manière. Une synthèse représentative est décrite ci-dessous. Le détail des données analytiques, rendements (obtenus pour des réactions mettant en jeu 10 à 15 mmol de précurseurs) et points de fusion, est rassemblé dans le Tableau 1.

On ajoute à température ambiante et en agitant 2.33 g (13.4 mmol) de phénylpropynoate d'éthyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) dissous dans 20 cm^3 d'éthanol à une solution de 2.7 g (6.7 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ [1] dans 100 cm^3 d'éthanol. L'agitation est maintenue pendant 2 h puis on introduit 100 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau.

Lorsque $R = \text{H}$, le protocole précédent conduit à un mélange duquel l'isomère prépondérant de configuration (Z, Z) est obtenu dans les fractions de tête d'une chromatographie rapide sur gel de silice 60 (40–63 μm) Merck ($l = 16 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, éluant = benzène). Cependant, si l'on ajoute lentement le propynoate d'éthyle à une solution de sel de lithium maintenue à -40°C , on forme exclusivement l'isomère de configuration (Z, Z).

Les produits jaunes obtenus sont finalement recristallisés dans le toluène ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) ou le pentane ($R = \text{H}$).

Isomérisation par chauffage des esters (Z, Z). Préparation des isomères (E, E) $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$; $E = \text{S}, \text{Se}$)

L'ester (Z, Z), solide jaune, mis dans un tube de Schlenk est chauffé au-dessus de son point de fusion pendant trois heures (260 $^\circ\text{C}$ dans le cas où $R = \text{C}_6\text{H}_5$ et 140 $^\circ\text{C}$ dans le cas où $R = \text{H}$). On obtient un résidu noir qu'on extrait au toluène dans le cas où $R = \text{C}_6\text{H}_5$ et au pentane dans le cas où $R = \text{H}$. La chromatographie sur couche mince révèle dans chacun des cas la présence des trois isomères (Z, Z), (Z, E) et (E, E). Les résidus sont soumis à des chromatographies sur gel de silice, en utilisant le mélange heptane/acétate d'éthyle 25/10 comme éluant dans le cas où

R = C₆H₅ et le mélange benzène/heptane/acétate d'éthyle 25/5/1 dans le cas où R = H (dimensions de la colonne: $l = 20$ cm, $\varnothing = 3$ cm, pour 1 g de résidu à chromatographier). L'évaporation des dernières fractions d'élution conduit aux isomères (*E, E*), solides jaunes dont les points de fusion sont:

R = C₆H₅, E = S: $F 144^{\circ}\text{C}$; R = C₆H₅, E = Se: $F 154^{\circ}\text{C}$; R = H, E = S: $F 82^{\circ}\text{C}$; R = H, E = Se: $F 80^{\circ}\text{C}$.

Il n'a pas été possible d'isoler, à partir des fractions d'élution intermédiaires, les isomères mixtes (*Z, E*) purs.

Valeurs des R_f des différents isomères: éluant benzène, R = C₆H₅, E = S: (*Z, Z*) 0.40, (*Z, E*) et (*E, E*) 0.16; R = C₆H₅, E = Se: (*Z, Z*) 0.40, (*Z, E*) et (*E, E*) 0.20; R = H, E = S: (*Z, Z*) 0.30, (*Z, E*) et (*E, E*) 0.16; R = H, E = Se: (*Z, Z*) 0.30, (*Z, E*) et (*E, E*) 0.18.

Éluant heptane/acétate d'éthyle 25/10, R = C₆H₅, E = S: (*Z, Z*) 0.49, (*Z, E*) 0.39, (*E, E*) 0.34; R = C₆H₅, E = Se: (*Z, Z*) 0.42, (*Z, E*) 0.34, (*E, E*) 0.30.

Éluant benzène/heptane/acétate d'éthyle 25/5/1, R = H, E = S: (*Z, Z*) 0.42, (*Z, E*) 0.38, (*E, E*) 0.32; R = H, E = Se: (*Z, Z*) 0.54, (*Z, E*) 0.44, (*E, E*) 0.33.

*Hydrolyse des esters: obtention des diacides $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCO}_2\text{H}]_2$ (*Z, Z*)*

Une synthèse représentative est décrite ci-dessous et le détail des données analytiques, rendements (pour 10 à 15 mmol de précurseurs) et points de fusion, est rassemblé dans le Tableau 3.

A une solution de 3.2 g (5.35 mmol) de $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ dans 120 cm³ d'éthanol, on ajoute une solution de 12 g d'hydroxyde de potassium dans 120 cm³ d'eau. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 2 h. Après refroidissement, on ajoute 100 cm³ de solution d'acide chlorhydrique à 10%. Le précipité jaune qui se forme est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau, séché et recristallisé dans le mélange éthanol/pentane (1/1).

*Préparation des dichlorures de diacide $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{R})=\text{CHCOCl}]_2$ (*Z, Z*)*

On ajoute 8 cm³ de chlorure d'oxalyle à une suspension de diacide (3 mmol) dans 20 cm³ de dichlorométhane. Le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante. Après élimination du solvant sous pression réduite, on obtient un solide jaune (E = S, R = C₆H₅) ou une huile jaune (E = S ou Se, R = H) que l'on utilise immédiatement.

Dans le cas où (E = Se, R = C₆H₅), nous avons utilisé le mode opératoire suivant: à une suspension de 2 g (3 mmol) de $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOH}]_2$ dans 60 cm³ d'éthanol, on ajoute 25 cm³ d'une solution d'hydroxyde de potassium à 10% dans l'éthanol. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 h. On évapore à sec et on récupère un solide jaune sur lequel on ajoute 10 cm³ de chlorure d'oxalyle. On laisse le mélange réactionnel pendant une heure à température ambiante et on évapore à sec. Le résidu est extrait au toluène, on filtre pour éliminer KCl et évapore le solvant. Le solide rouge récupéré est utilisé immédiatement.

$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_3\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCO}]_2$ méso et racémique

Sur 1 g (8 mmol) de chlorure d'aluminium dans 60 cm³ de chlorure de méthylène, on introduit lentement à -78°C une solution de 1.56 g (2.7 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOCl})_2$ dans 100 cm³ de chlorure de méthylène.

Le mélange réactionnel est agité, en se réchauffant, pendant 3 h; on verse alors sur 60 cm³ d'acide chlorhydrique à 10%. On décante, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et évapore à sec. Une chromatographie rapide sur gel de silice (éluant: acétate d'éthyle/benzène: 75/25) montre plusieurs bandes d'éluion, les deux dernières sont récupérées.

La première fraction fournit le composé méso, solide rouge orangé peu stable à l'air, que l'on recrystallise dans le mélange chlorure de méthylène/pentane (270 mg, 0.53 mmol, 20%), $F > 260^\circ\text{C}$; R_f 0.37.

Spectre de RMN ¹H (CDCl₃): δ /TMS: 7.34 (m,5), 6.77 (s,1), 5.25 (m,1), 4.82 (m,1), 4.69 (m,1).

Spectre de masse (m/e , abondance relative %): M^+ , (506, 7%); (376, 23%); (346, 11%); (226, 100%); (196, 80%); (165, 46%); (152, 9%); (121, 5.5%); (102, 30%); (86, 6.7%).

Spectre infrarouge dans KBr: 3132f; 3052m; 3037m; 2929f; 1611f; 1571F; 1471F; 1431F; 1324f; 1296f; 1224m; 1064m; 1014F; 997F; 733F; 693F.

Analyse: Trouvé: C, 65.83; H, 3.61; Fe, 10.50; S, 13.10. C₂₈H₁₈FeO₂S₂ calc: C, 66.42; H, 3.56; Fe, 11.03; S, 12.67%.

La deuxième fraction évaporée donne 260 mg (0.50 mmol, 19%) du racémique, solide rouge grenat peu stable à l'air, $F > 260^\circ\text{C}$ (chlorure de méthylène/pentane); R_f 0.27.

Spectre RMN ¹H (CDCl₃): δ /TMS: 7.46 (m,2), 7.34 (m,3), 6.81 (s,1), 5.03 (m, 1), 4.76 (m,1), 4.47 (m, 1).

Spectre de masse (m/e , abondance relative %): M^+ , (506, 3%); (346, 2%); (226, 100%); (198, 81%); (165, 45%); (152, 9%); (122, 8%), (102, 30%); (89, 34%).

Spectra infrarouge dans KBr: 3132 (f); 3052 (m); 3036 (m); 2929 (f); 1589 (f); 1568 (F); 1488 (F); 1434 (F); 1324 (f); 1296 (f); 1224 (m); 1061 (m); 1017 (F); 997 (F); 730 (F); 690 (F).

Analyse: C, 66.72; H, 3.52; Fe, 11.12; S, 13.00. Trouvé: C₂₈H₁₈FeO₂Se calc: C, 66.42; H, 3.56; Fe, 11.03; S, 12.67%.

$Fe[C_5H_4COCH=C(C_6H_5)Se]_2$

A une suspension de 0.56 g (4.2 mmol) de chlorure d'aluminium dans 50 cm³ de chlorure de méthylène, on additionne à -78°C et en agitant une solution de 1.4 g (2 mmol) de Fe(C₅H₄SeC(C₆H₅)=CHCOCl)₂, dans 60 cm³ de chlorure de méthylène. On laisse réchauffer pendant 2 h puis on verse sur 50 cm³ d'acide chlorhydrique (10%). On décante, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et évapore à sec. Le résidu est soumis à une chromatographie rapide sur gel de silice (éluant: chloroforme/éthanol: 35/1).

Après élimination de plusieurs bandes en tête, on récupère la dernière bande d'éluion. L'évaporation du solvant fournit 480 mg (0.79 mmol, 40%) d'un solide rouge, recrystallisé dans le mélange chlorure de méthylène/pentane, $F 222^\circ\text{C}$; R_f 0.36.

Spectre de RMN ¹H (CDCl₃): δ /TMS: 7.45 (m, 5), 6.84 (s,1), 4.72 (m, 1), 4.42 (m, 1).

Analyse: Trouvé: C, 55.80; H, 3.17; Fe, 8.76; Se, 25.80. C₂₈H₂₀FeO₂Se₂ calc: C, 55.66; H, 3.30; Fe, 9.20; Se, 26.20.

Spectre de masse (m/e , abondance relative %): M^+ , (604, 3%); (524, 4%); (474, 4%); (394, 10%); (302, 4%); (274, 55%); (223, 5%); (212, 6%); (194, 17%); (172, 8%); (165, 100%); (144, 42%); (129, 20%); (115, 10%); (102, 49%).

Spectre infrarouge dans KBr: 3066f; 2960f; 2918f; 2848f; 1602f; 1574–1565F; 1458F; 1373f; 1320f; 1238m; 1101F; 1028m; 890m; 823m; 760m; 692F; 615m; 520m; 485m.

Bibliographie

- 1 R. Broussier, A. Abdulla et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 167.
- 2 D.H. Wadsworth et M.R. Detty, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 4611.
- 3 S. Kobayashi et T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, (1974) 1425.
- 4 M.T. Omar et M.N. Basyouni, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 47 (1974) 2325.
- 5 A.J. Luxen, L.E.E. Christiaens et M.J. Renson, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 81 et références citées.
- 6 (a) M.R. Detty, B.J. Murray, D.L. Smith et N. Zumbulyadis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 875; (b) M.R. Detty et B.J. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 883.
- 7 G.R. Knox, *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, Vol. 1, 1984, 591.
- 8 H. Falk et K. Schlogl, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 266.
- 9 D.L. Klayman et W.H. Gunther, *Organic Selenium Compounds: their chemistry and biology*, J. Wiley et Sons, New York (1973) 120.
- 10 (a) K.W. Egger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 504; (b) Y.S. Rao et R. Filler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 471; M. Fieser et L.F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley Interscience, New York, Vol. 1, 1967, p. 992; (c) U.T. Bhalerao et H. Rapoport, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4835; C.A. Henrick, W.E. Willy, J.W. Baum, T.A. Baer, B.A. Garcia, T.A. Mastre et S.M. Chang, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 1; M. Fieser et L.F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley Interscience, New York, Vol. 6, 1977, p. 585; (d) R.E.A. Dear et F.L.M. Pattison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 622; J.C. Stowell, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 244; M. Fieser et L.F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley Interscience, New York, Vol. 1, 1967, p. 992 et Vol. 4, 1974, p. 505.
- 11 J.P. Letourneux, B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2171.