

Journal of Organometallic Chemistry, 94 (1975) 35–46
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PSEUDOASYMETRIE DANS LA SERIE DU BENCHROTRENE

I. SYNTHÈSE DES TROIS GLYCOLS *ortho*-SUBSTITUÉS $(OC)_3CrC_6H_4-(CHOHCH_3)_2$

J. BESANÇON*, S. TOP, J. TIROUFLET et B. GAUTHERON

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon (France)

Y. DUSAUSOY

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie E.R.A. au C.N.R.S. (no. 162), Faculté des Sciences, Centre du 2ème Cycle, 54037 Nancy Cédex (France)

(Reçu le 31 janvier 1975)

Summary

The three stereoisomeric glycols $(CHOHCH_3)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ have been prepared via 1,2-diformyl- and 1,2-diacetyl-benchrotrenes. The racemic (pseudosymmetric) form and the two *meso* (pseudoasymmetric) forms of the glycols have been identified by chemical derivatization and analysis of the spectroscopic data. The photochemical decomplexation of these glycols is a specific route for the preparation of the two corresponding benzenic glycols. The stereoselectivity which has been observed in some reactions is discussed.

Résumé

Le diformyl-1,2 et le diacétyl-1,2 benchrotènes ont été préparés pour accéder directement aux trois glycols stéréoisomères $(OC)_3CrC_6H_4(CHOHCH_3)_2$.

La forme racémique (pseudosymétrique) et les deux formes *méso* (pseudoasymétriques) de ces glycols ont été identifiées par filiation chimique et par analyse spectroscopique. La décomplexation photochimique de ces glycols constitue une voie d'accès spécifique aux deux glycols benzéniques correspondants. On discute la stéréosélectivité observée au cours de certaines réactions.

Introduction

Les dérivés disubstitués 1,2 ou 1,3 du ferrocène et du benchrotène portant deux substituants différents (non chiraux) sont isolables sous deux formes énantiomères.

Si les deux substituants sont constitutionnellement identiques, trois arrangements stéréochimiques sont possibles: (i) Pour deux substituants achiraux, il n'existe qu'une seule forme achirale. (ii) Pour deux substituants chiraux de même configuration, on obtient une forme pseudosymétrique chirale et en principe dédoublable. (iii) Pour deux substituants chiraux de configurations opposées, les deux arrangements possibles pseudoasymétriques correspondent à deux structures diastéréoisomères distinctes.

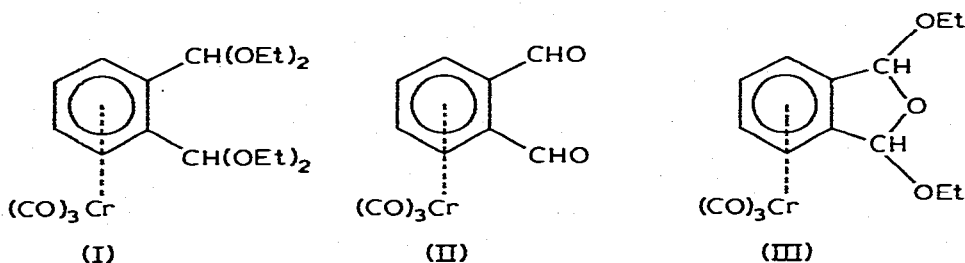
Ces deux dernières situations ont été mises en évidence récemment dans la série du ferrocène et du titanocène [1,2]. Ce mémoire étudie des cas analogues dans la série du benchrotrène. Dans cette série, la synthèse des structures recherchées peut être abordée soit au départ de substrats benchrotréniques soit par complexation de substrats benzéniques convenables. Nos premiers résultats ont fait l'objet de deux notes préliminaires [3,4]. L'identification récente des formes pseudoasymétriques par analyse cristallographique [5] nous autorise maintenant à discuter l'ensemble des problèmes stéréochimiques.

Résultats et discussion

1. Préparation du diformyl-1,2 et du diacétyl-1,2 benchrotrène

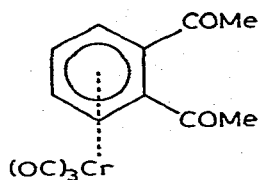
Ces deux composés sont des précurseurs immédiats des deux glycols pseudoasymétriques VII et VIII et du glycol racémique IX, mais on ne peut les atteindre par complexation directe des substrats aromatiques correspondants car la complexation par $\text{Cr}(\text{CO})_6$ devient très difficile en présence de groupes attracteurs.

Il est par contre possible d'obtenir le dialdéhyde après transformation préalable de l'*ortho*-phthalaldéhyde en diacétal. La complexation de ce diacétal donne le dérivé benchrotrénique correspondant I, qui, traité par l'acide chlorhydrique conduit au mélange du dialdéhyde II et de l'éther cyclique III.

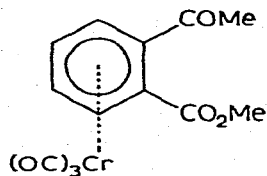


L'éther III, qui peut théoriquement exister sous plusieurs formes stéréoisomères, redonne l'aldéhyde II par hydrolyse.

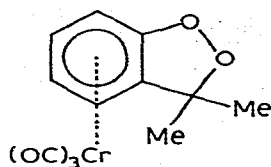
Cette méthode est en principe applicable à la synthèse du diacétylbenchrotrène mais les difficultés d'accès au dérivé benzénique de départ en limitent l'intérêt. Nous avons obtenu le dérivé diacétylé en opposant, à basse température, l'iodure de méthylmagnésium au benchrotrène dicarboxylate de méthyle. La réaction apporte en fait un mélange de trois composés: le diacétyl-1,2 benchrotrène recherché (IV), l'acétyl-2 benchrotrénoate de méthyle (V) et le diméthyl-3,3 phthalide chrome tricarbonyle (VI), mais la dicétone IV est nettement minoritaire.



(IV)



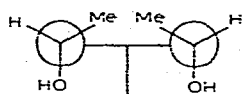
(V)



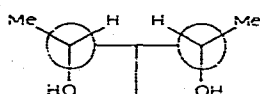
(VI)

2. Glycols bisecondaires pseudoasymétriques et glycol racémique

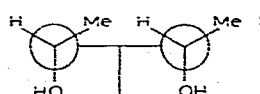
L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dialdéhyde II ou la réduction de la dicétone IV par KBH_4 donne un mélange des trois glycols attendus: les deux composés pseudoasymétriques VII et VIII et le composé racémique IX.



(VII)

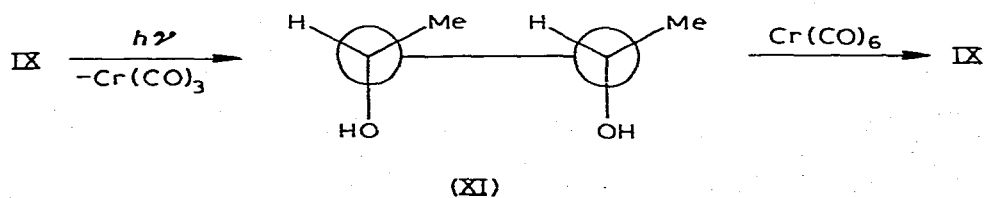
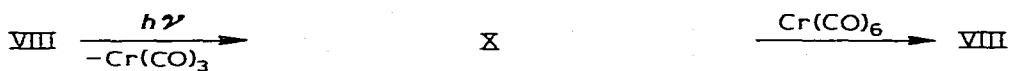
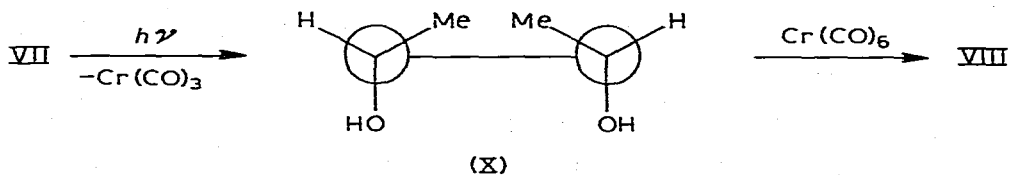


(VIII)



(IX)

L'identification du composé racémique (F 122°) d'une part et des deux composés *méso* pseudoasymétriques (F 119° et F 144°) d'autre part, peut être faite par filiation chimique et par analyse des données spectroscopiques. On peut en effet, au départ de chacun des glycols, réaliser des séries de transformations mettant en jeu une décomplexation photochimique puis une recomplexation selon les filiations suivantes:

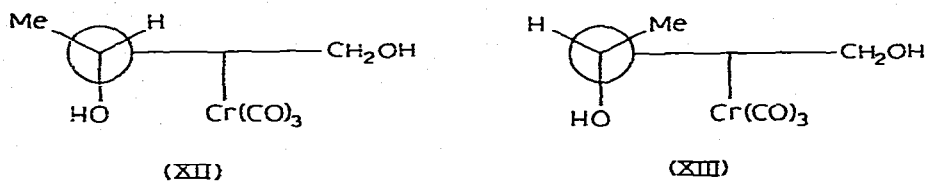


Les composés intermédiaires de ces trois filiations sont les glycols benzéniques X ou XI. Seule l'une des formes de ces glycols avait été décrite mais non identifiée [6]. Les transformations réalisées permettent tout d'abord l'identification stéréochimique du glycol benchrotrénique racémique IX. Mais elles donnent également une synthèse univoque des deux glycols benzéniques X et XI et ceci constitue un nouvel exemple de l'application de la méthode "complexation-décomplexation" [7] pour l'accès à des structures aromatiques présentant des stéréochimies définies sur les chaînes latérales.

Par contre, ces transformations n'autorisent pas un choix entre les deux structures *méso* VII et VIII. La stéréospécificité observée lors de la complexation ($X \rightarrow VIII$ et non $X \rightarrow VII + VIII$) ne peut en effet être prise en considération raisonnablement pour proposer a priori une structure au seul glycol benchrotrénique isolé dans la réaction.

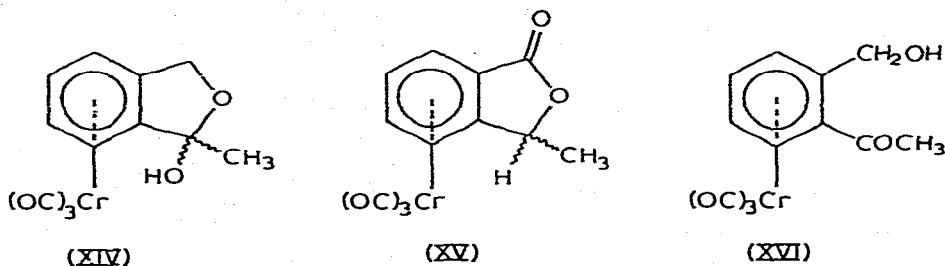
Pour établir l'identité des deux glycols pseudoasymétriques VII et VIII nous avons tenté de les relier aux alcools Bct $\begin{cases} -CH_3 & (1) \\ -CHOHCH_3 & (2) \end{cases}$ de configuration relative connue [8] par l'intermédiaire des aldéhydes alcools Bct $\begin{cases} -CHO & (1) \\ -CHOHCH_3 & (2) \end{cases}$ (Bct = $(CO)_3CrC_6H_4$).

En série ferrocénique [1a], ces aldéhydes alcools sont accessibles au départ des deux glycols analogues des dérivés benchrotréniques XII et XIII.



En série benchrotrénique on accède facilement à ces deux glycols par réduction de l'ester cétone V. Mais, contrairement aux résultats observés en série ferrocénique [1a], l'oxydation de ces glycols ne conduit pas aux aldéhydes recherchés.

L'oxydation permanganique du stéréoisomère F 82° conduit en particulier à un mélange de l'hémiacétal cyclique XIV, du méthyl-3 phtalide benchrotrénique XV et à un composé non identifié qui ne semble pas être l'une des formes diastéréoisomère de XIV ou XV.



L'hémiacétal XIV (jaune) se transforme, en solution ou par chauffage vers 95°, en un composé rouge qui présente les caractéristiques de la cétone alcool

XVI. La réduction de cette cétone (KBH_4) redonne d'ailleurs un mélange des deux alcools diastéréoisomères XII et XIII. Cette même cétone conduit à l'alcool Bct $\left\{ \begin{array}{l} -\text{CH}_2\text{OH} \quad (1) \\ -\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2 \quad (2) \end{array} \right.$ par action de l'iodure de méthylmagnésium.

L'analyse spectroscopique apparaît également inapte à une identification des deux formes *méso* VII et VIII. La RMN du proton confirme seulement la différenciation entre le composé racémique pour lequel on note une diastérotopie très nette des deux groupes méthyles dans le benzène deutérié et les deux composés *méso* qui présentent un seul signal pour ces deux groupes. La RMN ^{13}C montre la même différence. Mais aucune donnée spectrale (RMN ^1H ou ^{13}C , spectres IR) n'apparaît suffisamment caractéristique pour l'attribuer a priori à l'une ou l'autre des deux formes *méso*.

Cette impossibilité nous a obligé à recourir à l'analyse cristallographique.

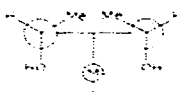
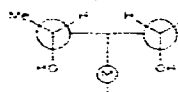
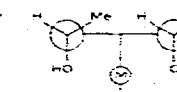
Cette analyse, dont les détails sont indiqués dans le mémoire suivant [5], montre que la forme F 144° des glycols bitertiaires correspond à la configuration VIII. Elle donne un support indiscutable pour la discussion de la stéréochimie dynamique observée dans les différentes voies d'accès aux glycols VII, VIII et IX.

3. Discussion des stéréosélectivités observées

Nous discuterons successivement les stéréosélectivités observées lors de l'attaque des deux dérivés carbonylés et lors de la complexation du glycol benzénique bitertiaire *méso*.

TABLEAU I

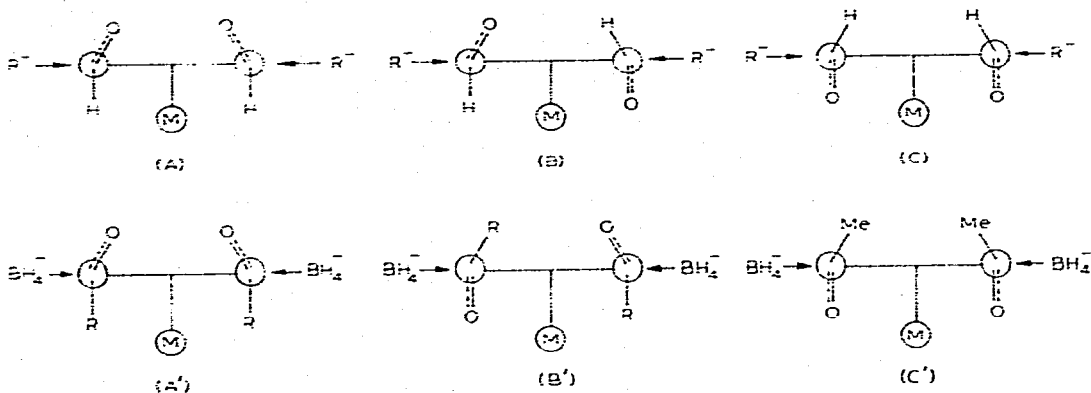
POURCENTAGES RELATIFS DES TROIS GLYCOLS BITERTIAIRES (GLYCOLS PSEUDOASYMETRIQUES *méso* ET GLYCOL RACÉMIQUE)

Réactions		Glycols		
				
		(<i>méso</i> M ₁)	(<i>méso</i> M ₂)	(racémique)
Bct	-CHO (1) + CH_3MgI	33%	22%	45%
	-CHO (2)			
Fc	-CHO (1) + CH_3MgI	75%	5%	20%
	-CHO (2)			
BcT	-COCH ₃ (1) + KBH_4	traces	89%	10%
	-COCH ₃ (2)			
Fc	-COCH ₃ (1) + KBH_4	5%	50%	45%
	-COCH ₃ (2)			

Les pourcentages relatifs des trois glycols obtenus lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dialdéhyde et par réduction de la dicétone sont reportés au Tableau 1. Ce Tableau met en parallèle les résultats observés dans la série du ferrocène. Ces pourcentages ont été déterminés par pesée de produits cristallisés effectivement isolés, mais nous avons vérifié dans plusieurs cas qu'ils correspondent sensiblement aux quantités relatives présentes dans le mélange réactionnel brut.

La démarche analytique apte à tenter une synthèse globale des résultats apparaît singulièrement complexe car il faudrait connaître l'ensemble des interactions qui s'exercent entre le squelette métallocénique et les réactifs dans l'état de transition. Ce type d'interaction donne toujours lieu à des controverses même dans le cas simple où un seul site réactionnel est intéressé. Or, dans le cas considéré, il existe deux sites réactionnels et il n'y a certainement pas d'attaque synchrone des deux carbonyles. On peut toutefois admettre que "l'état de transition est proche des composés carbonylés de départ" et que l'attaque des réactifs se fera toujours latéralement.

Cette hypothèse conduit à envisager trois situations limites: respectivement A, B et C pour l'addition d'un magnésien ou dialdéhyde; A', B' et C' pour la réduction de la dicétone.



Les résultats expérimentaux indiquent l'ordre de priorité suivant pour les quatre cas considérés (Rac., M₁ et M₂ représentent respectivement le composé racémique et les deux composés *méso*): Attaques magnésiennes sur les dialdéhydes: Dérivé benchrotrénique Rac. > M₁ > M₂; Dérivé ferrocénique M₁ > Rac. > M₂. Réduction des dicétones: Dérivé benchrotrénique M₂ > Rac. > M₁; Dérivé ferrocénique M₂ > Rac. > M₁.

Il est remarquable que les trois dernières séquences correspondent à celles attendues si l'on suppose que les attaques se font préférentiellement selon (A ou A') > (B ou B') > (C ou C'). Tout se passe donc comme si l'approche des réactifs se faisait latéralement sur des conformations présentant des carbonyles *exo*. Les données analytiques (RMN du proton et spectrométrie de masse) confirment les structures proposées. Elles ont été indiquées et discutées pour l'essentiel dans les notes préliminaires [6].

Nous indiquons dans la partie expérimentale des données nouvelles et essentielles pour les déterminations structurales.

L'attaque magnésienne sur le dialdéhyde benchrotrénique fait apparaître

un léger excès de composé racémique par rapport au composé *méso* M₁. Ceci indique que, dans ce cas, le modèle B est légèrement privilégié par rapport au modèle A. On peut raisonnablement suggérer que cette situation est une conséquence de la répulsion des deux carbonyles plus sensible dans le cas d'un squelette à six chaînons que dans le cas d'un squelette à cinq chaînons. Cette inversion ne se retrouve pas dans le cas de la réduction de la dicétone benchrotrénique car le réactif, moins encombrant que le "cortège magnésien", n'impose pas un rapprochement suffisant des deux oxygènes pour entraîner une répulsion dipolaire notable.

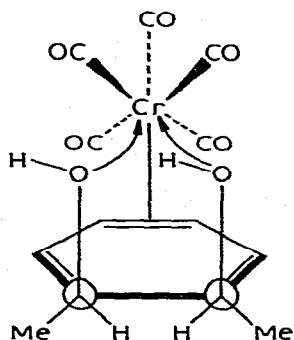
Le problème de la stéréosélectivité de la réaction de complexation des glycols ne se pose évidemment que lors de la complexation du glycol benzénique *méso* X. La réaction de complexation de ce glycol devrait, a priori, être diastéréogène. Or, elle apparaît totalement stéréosélective puisqu'elle conduit exclusivement au glycol complexe VIII à l'exclusion de VII.

Cette stéréosélectivité peut être d'origine thermodynamique ou d'origine cinétique. La structure obtenue semble correspondre à la forme thermodynamiquement la plus stable dans la mesure où l'on admet que les deux groupes hydroxyles sont obligatoirement en conformation *endo*, ce qui est confirmé, à l'état solide tout au moins, par analyse cristallographique. Mais si on oppose pendant quatre jours le glycol benchrotrénique F 119° (VII) au glycol benzénique (F 105°) dans les conditions mêmes de la complexation, on ne décèle pas de glycol benchrotrénique F 144° (VIII) en fin de réaction. La stéréosélectivité ne peut donc être d'origine thermodynamique.

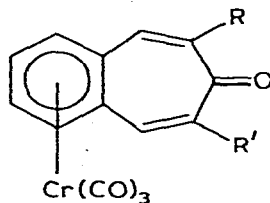
Une stéréosélectivité d'origine purement cinétique s'interprète raisonnablement. On peut en effet admettre que la complexation opère sur une conformation imposée par la liaison hydrogène et que les deux actes essentiels de la complexation sont: (1) l'échange d'un premier groupe CO avec la double liaison opposée à la liaison qui porte les deux substituants conduisant à l'intermédiaire schématisé (XVII); et (2) l'échange des deux autres groupes CO assisté par les deux OH.

Un intermédiaire analogue à celui que nous suggérons pour le premier stade a été mis en évidence dans l'action de W(CO)₆ sur le benzène [10].

Pour atteindre la structure finale, correspondant aux données cristallographiques, il suffit d'imaginer une rotation ultime du trépied, qui ne nécessite qu'une faible énergie.



(XVII)



(XVIII)

4. Benchrotrénotropones

La condensation du dialdéhyde II sur diverses cétones conduit aux benchrotrénotropones XVIII dont les caractéristiques sont indiquées dans la partie expérimentale.

Partie expérimentale

On symbolise les solvants d'éluion et de recristallisation par: B, benzène anhydre; E, éther anhydre; He, hexane; P, pentane; CX, CH_2Cl_2 .

Diacétal benchrotrénique (I)

Le diacétal de l'*ortho*-phtalaldéhyde (0.01 M) obtenu selon Klein [11], est opposé au chrome hexacarbonyle (0.011 M) dans 70 ml d'un mélange oxyde de butyle/heptane (1/1).

Le mélange est chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant 50 h dans l'appareillage décrit par Strohmeier [12]. On filtre, évapore sous vide et le résidu solide est recristallisé dans le mélange éther/hexane. On récupère 3 g de cristaux jaunes, F 75°, Rdt, 70%. (Analyse: trouvé: C, 54.53; H, 6.28; Cr, 12.43. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{Cr}$ calc.: C, 54.69; H, 6.13; Cr, 12.55%.)

Diformyl-1,2 benchrotrène (II) et l'éther cyclique III

A 10.5 g (0.025 M) de diacétal I dissous dans 150 ml d'alcool éthylique, on ajoute 30 ml d'acide chlorhydrique concentré. On agite vigoureusement et verse dans 800 ml d'eau. On extrait à l'éther et l'huile brune obtenue après séchage et évaporation est chromatographiée sur colonne de Kieselgel G 7731 Merck (éluant B/E/P, 4/1/2).

Dans la fraction de tête on isole le dialdéhyde benchrotrénique II (1.8 g): cristaux rouge foncé (E/He/P), F 69°. (Analyse: trouvé: C, 48.89; H, 2.24; Cr, 19.25. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5\text{Cr}$ calc.: C, 48.73; H, 2.24; Cr, 19.14%.)

Dans la fraction de queue on récupère l'éther III (6.5 g): cristaux jaunes (E/He), F 108°. (Analyse: trouvé: C, 52.33; H, 4.68; Cr, 15.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cr}$ calc.: C, 52.38; H, 4.76; Cr, 14.88%.)

Le complexe III est hydrolysé en utilisant le mode opératoire précédent. Après séparation chromatographique on isole environ 30% de dialdéhyde II et 70% d'éther III.

Benchrotrène dicarboxylate de méthyle-1,2

Le composé brut obtenu après réaction pendant 50 h de 4 g d'*ortho*-phtalate de méthyle et de 2.5 g de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est purifié sur colonne de Kieselgel G (éluant B/E/He, 2/1/4). La recristallisation dans le mélange éther/pentane donne 3 g de cristaux rouges, F 63°. (Analyse: trouvé: C, 47.17; H, 3.13; Cr, 15.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Cr}$ calc.: C, 47.28; H, 3.05; Cr, 15.75%.)

Diacétyl-1,2 benchrotrène (IV), acétyl-2 benchrotrénoate de méthyle (V) et diméthyl-3,3 phtalide chrome tricarbonyle (VI)

Le réactif de Grignard est préparé en milieu étheré (5.21 g de magnésium et 33.23 g d'iodure de méthyle). La température du milieu réactionnel est abaissée à -40°C et on verse goutte à goutte une solution étherée (70 ml) de 9.32 g

de benchrotrène dicarboxylate de méthyle en maintenant une agitation vigoureuse pendant 3 h. Après traitement convenable, le produit de la réaction est chromatographié sur colonne de Kieselgel G 7731 (éluant E/P, 5/2). La fraction de tête abandonne 3 g de cristaux oranges de cétone-ester V, (CX/He), F 70°. (Analyse: trouvé: C, 49.69; H, 3.32; Cr, 16.04. $C_{13}H_{10}O_6Cr$ calc.: C, 49.68; H, 3.20; Cr, 16.55%.)

La fraction intermédiaire laisse déposer 2.9 g de phtalide VI: cristaux orangés (CX/He), F 106°. (Analyse: trouvé: C, 52.67; H, 3.67; Cr, 16.84. $C_{13}H_{10}O_5Cr$ calc.: C, 52.35; H, 3.88; Cr, 17.44%.)

La fraction de queue contient le diacétyl IV, cristaux rouge sombre (0.06 g, E/He)*, F 71°. (Analyse: trouvé: C, 52.58; H, 3.61; Cr, 17.31. $C_{13}H_{10}O_5Cr$ calc.: C, 52.35; H, 3.88; Cr, 17.44%.)

Bis(α-hydroxy-éthyl)benzène (X et XI)

Les glycols benzéniques X et XI ont été préparés selon deux voies: action de CH_3MgI sur l'aldéhyde *ortho*-phtalique et décomplexation des glycols.

*A. Action de CH_3MgI sur l'aldéhyde *ortho*-phtalique*

Le composé brut obtenu selon Deluchat [6a], ou mieux selon Goldschmidt [6b], est dissous dans le mélange éther/pentane 1/1. La solution abandonne des cristaux blancs de glycol X F 105°. Litt.: F 105° [6a]. Le filtrat est purifié par chromatographie sur colonne de Kieselgel G 7731 (éluant E/P, 1/1).

On isole deux fractions d'éluion:

La première fraction donne une huile épaisse qui contient un mélange de glycols X et XI (XI est majoritaire). (Cet alcool est d'ailleurs identifié par CCM (éluant E/P, 1/1; révélateur: vapeur d'iode) à un échantillon authentique, F 74° provenant de la décomplexation du glycol benchrotrénique, F 122°.)

La deuxième fraction abandonne le dérivé X sous forme d'aiguilles blanches, F 105°.

Le rendement global de la préparation est de 50% (20% de dérivé X, F 105° pour 30% d'huile correspondant au mélange X + XI).

B. Décomplexation des glycols benchrotréniques VII, VIII et IX

Le glycol est dissous dans l'éther et la solution est exposée aux radiations solaires ou ultraviolettes jusqu'à décomplexation complète (F 119°: 6 h, F 144°: 8 h, F 122°: 3 jours).

Après filtration et évaporation, le résidu obtenu est repris par le mélange pentane/éther. On isole respectivement au départ de 0.002 mol de chacun des glycols benchrotréniques les quantités suivantes de glycols benzéniques:

Glycols benchrotréniques	Glycols benzéniques	(masse)
F 144°	F 105° (X)	(0.12 g)
F 119°	F 105° (X)	(0.07 g)
F 122°	F 74° (XI)	(0.10 g)

* Des essais systématiques ont été tentés pour améliorer le rendement en diacétyl IV en opérant à différentes températures: -30, -40, -50°. Ces divers essais ont donnés respectivement 2%, 1% et 0.5% de IV (par rapport aux quantités globales V + VI). Si on opère à des températures supérieures à -30°, il se forme concurremment un produit de réduction et le rendement en IV ne s'améliore plus.

Bis(α -hydroxyéthyl)-1,2 benchrotrènes, VII, VIII, IX

A. Par synthèse magnésienne au départ de l'aldéhyde II

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium (préparée à partir de 4.86 g de magnésium et de 31.24 g d'iodure de méthyle), on ajoute goutte à goutte, en agitant à la température du laboratoire, 5.4 g de dialdéhyde benchrotrénique II dissous dans 200 ml d'éther. On laisse sous agitation à l'obscurité pendant 2 h 30 min. On hydrolyse à froid, neutralise par HCl 1/2, extrait à l'éther les produits de la réaction et les phases étherées sont lavées par l'eau, séchées et évaporées. On obtient 6.42 g d'une huile orange. Une chromatographie sur Kieselgel 7731 (éluant E/He, 8/1) conduit à trois bandes d'éluion distinctes. Un contrôle sur couche mince de Kieselgel montre que la première et la troisième fraction ne contiennent qu'un seul produit alors que la fraction intermédiaire contient un mélange de glycol benchrotrénique et d'un produit orange non identifié.

Pour séparer cette impureté du glycol, on effectue une nouvelle chromatographie sur Kieselgel 7734 (éluant B/E, 7/1). Finalement, on recueille après recristallisation dans le benzène les trois glycols benchrotréniques sous forme de cristaux jaunes:

1ère fraction: Alcool VIII, (0.9 g) F 144°. (Analyse: trouvé: C, 51.63; H, 4.62; Cr, 17.35. $C_{13}H_{14}O_5Cr$ calc.: C, 51.65; H, 4.66; Cr, 17.20%.)

2ème fraction: Alcool IX, (2.5 g) F 122°. (Analyse: trouvé: C, 51.88; H, 4.73; Cr, 17.27%.)

3ème fraction: Alcool VII, (1.3 g) F 119°. (Analyse: trouvé: C, 51.65; H, 4.48; Cr, 17.29%.)

B. Par réduction du diacétyl-1,2 benchrotrène

A une solution de 0.113 g de dicétone IV dans 5 ml de méthanol, on ajoute 0.103 g d'hydroborure de potassium dans 2 ml d'eau. Après agitation pendant 30 min à la température ambiante, la solution est traitée par 10 ml d'eau puis extraite à l'éther. Les phases étherées, lavées, séchées, évaporées, abandonnent un solide jaune dont les trois constituants sont séparés sur couche mince de Kieselgel (éluant E/He, 8/1). Après recristallisation, on isole 60 mg de glycol F 144° et 7 mg de l'isomère racémique F 122° et seulement des traces de glycol F 119°.

C. Par complexation des glycols benzéniques X et XI

On oppose 300 mg de glycol benzénique à 600 mg de $Cr(CO)_6$ pendant 24 h. Après filtration du brut réactionnel à chaud, on traite par un volume de pentane et porte au froid le filtrat qui laisse déposer le $Cr(CO)_6$ qui n'a pas réagi. Une nouvelle filtration, suivie d'une évaporation permet d'isoler des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans le mélange E/He.

Le glycol benzénique F 74° donne 350 mg de glycol benchrotrénique racémique, F 122° (IX).

Le glycol benzénique F 105° (X) donne uniquement 400 mg de glycol benchrotrénique, F 144° (VIII).

Glycols benchrotréniques XII et XIII

Ces glycols ont été obtenus par réduction de la cétone alcool XVI ou de la

cétone ester V soit avec KBH_4 , soit avec LiAlH_4 . La stéréosélectivité est moins marquée avec LiAlH_4 , mais le rendement global de la réduction est par contre beaucoup plus faible (30% contre 75% pour KBH_4):

A. Réduction de V par KBH_4

Au départ de 4.5 g de cétone ester V et après traitement convenable, on isole 4 g d'une huile jaune qui est chromatographiée sur colonne de Kieselgel 7731 (éluant B/E, 1/1).

La première fraction donne un produit jaune non identifié,

La deuxième fraction abandonne après évaporation 3.5 g de cristaux jaunes qui sont recristallisés dans le benzène. On isole finalement 3 g de glycol F 82°. (Analyse: trouvé: C, 50.05; H, 4.26; Cr, 17.95. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cr}$ calc.: C, 50.00; H, 4.20; Cr, 18.04%.)

La troisième fraction fournit 0.2 g du glycol diastéréoisomère, F 108° (B/He). (Analyse: trouvé: C, 50.14; H, 4.26; Cr, 18.06%.)

B. Réduction de V par LiAlH_4

Le traitement de 2.4 g de cétone ester par 0.56 g de LiAlH_4 (agitation pendant 2 h 30 min en solution étherée puis hydrolyse par l'éther saturé d'eau et une solution de NH_4Cl légèrement acidifiée) fournit 2 g d'huile brute. Des chromatographies successives sur Kieselgel 7731 (éluant B/E, 1/1 puis CX/B/E, 4/2/1) donnent 0.06 g de glycol F 108° et 0.55 g de glycol F 82°.

C. Au départ de XVI

La réduction par KBH_4 de la cétone ester XVI (86 mg) est réalisée selon le mode opératoire déjà décrit plus haut. Après traitement convenable et séparation chromatographique sur couche mince de Kieselgel, on isole 50 mg de glycol F 82° et 10 mg de l'isomère F 108°.

Oxydation permanganique du glycol F 82°

Le glycol F 82°, 2 g, est mis en solution dans 50 ml de chlorure de méthylène et traité par 9 g de MnO_2 fraîchement préparé suivant la littérature [13]. La réaction est conduite une heure à température ambiante, puis 30 min au reflux du solvant.

Après centrifugation, filtration et évaporation, on obtient une huile rouge qui est chromatographiée sur couche mince de Kieselgel (éluant CX). Cette purification permet d'isoler quatre bandes d'élution qui correspondent respectivement (selon des R_f décroissants) à:

Méthyl-3 phtalide benchrotrénique (XV), F 140° (E/He), cristaux oranges (20 mg). Produit identifié uniquement par ces caractéristiques spectrales: IR, $\nu(\text{CO})$ 1760 cm^{-1} , RMN, $\delta(\text{CH}_3)$ doublet (intensité relative 3) à 1.77 ppm.

L'hémiacétal XIV, F 95°* (E/He), cristaux jaunes (220 mg). (IR, $\nu(\text{OH})$ 3380 cm^{-1} .)

40 mg de cristaux orangés, F 131° (E/He): produit non identifié.

Glycol de départ, F 82° (220 mg).

* En solution ou par chauffage, le solide jaune se transforme en un composé rouge dont les caractéristiques spectrales IR et RMN correspondent à la structure XVI: IR, $\nu(\text{OH})$ 3540 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 1680 cm^{-1} ; RMN, $\delta(\text{CH}_3)$ singulet (intensité relative 3) à 2.54 ppm.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur XVI

Le glycol F 95° (0.130 g) en solution dans l'éther est ajouté lentement à une solution d'iodure de méthylmagnésium (0.32 g de CH_3I , 0.054 g de Mg, 10 ml d'éther). Le mélange réactionnel est laissé 2 h sous agitation puis hydrolysé par 300 ml d'eau. Après traitement convenable, on isole une huile jaune qui est purifiée par chromatographie sur couche mince (éluant CX/E/B, 4/1/2). La recristallisation (E/He) fournit 0.07 g de cristaux jaunes, F 98°. (Analyse: trouvé: C, 51.75; H, 4.75; Cr, 17.52. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Cr}$ calc.: C, 51.65; H, 4.66; Cr, 17.20%.)

Benchrotrénotropes XVIII

On opère selon [14]:

A une solution de 0.004 mol de dialdéhyde II dans 50 ml de méthanol, on ajoute 0.004 M de cétone convenable dissoute dans le même solvant, puis 10 ml d'une solution de potasse à 25%. Après agitation à la température du laboratoire pendant environ 15 h, le mélange est versé dans 400 ml d'eau glacée puis neutralisé par HCl 1/2. Le produit est extrait par le chlorure de méthylène, lavé par l'eau, séché sur MgSO_4 et évaporé. Le brut récupéré est purifié sur colonne de Kieselgel 7731 (éluant B) et on obtient:

Avec la diéthylcétone. 0.25 g de diméthyl-2,7 benchrotréno-4,5 tropone ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$), F 173° (E/He). (Analyse: trouvé: C, 60.27; H, 3.79; Cr, 16.18. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 60.00; H, 3.78; Cr, 16.24%) RMN, [3]; IR, $\nu(\text{CO})$ 1635, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1595 cm^{-1} .

Avec la pentanone-2. 0.1 g d'éthyl-2 benchrotréno-4,5 tropone ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$), F 134° (E/He). (Analyse: trouvé: C, 59.72; H, 3.90; Cr, 16.15. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 60.00; H, 3.78; Cr, 16.24%) IR, $\nu(\text{CO})$ 1640, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} .

Avec la dibenzylcétone. 0.7 g de diphényl-2,7 benchrotréno-4,5 tropone ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$), F 183° (E/He). (Analyse: trouvé: C, 69.95; H, 3.61; Cr, 11.71. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 70.26; H, 3.63; Cr, 11.70%) IR, $\nu(\text{CO})$ 1640, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625-1605 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 (a) C. Moïse et Y. Mugnier. *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1848;
(b) S.I. Goldberg et N.D. Bailey. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6381.
- 2 (a) C. Moïse, J.C. Leblanc et J. Tirouflet. *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1723;
(b) A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1207.
- 3 J. Besançon, S. Top et B. Gautheron. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1117.
- 4 J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1161.
- 5 Y. Dusausoy, J. Protas, J. Besançon et S. Top. *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 47.
- 6 (a) R. Deluchat. *Ann. Chim.*, 1 (1934) 181;
(b) S. Goldschmidt et A. Zoehlein. *Chem. Ber.*, 94 (1961) 169.
- 7 G. Jaouen et R. Dabard. *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1015.
- 8 R. Dabard et A. Meyer. *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C38.
- 9 Résultats inédits.
- 10 I.W. Stolz, H. Hass et R.K. Sheline. *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 716.
- 11 J. Klein et E.D. Bergmann. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3452.
- 12 W. Strohmeier. *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2490.
- 13 *Inorganic Syntheses, Volume VII*, p. 194.
- 14 C. Moïse et J. Tirouflet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1182.