

Preliminary communication

COMPLEXES OPTIQUEMENT ACTIFS DANS LA SERIE DU TITANOCENE

A. DORMOND, J. TIROUFLET et F. LE MOIGNE

*Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel,
 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon (France)*

(Reçu le 3 janvier 1974)

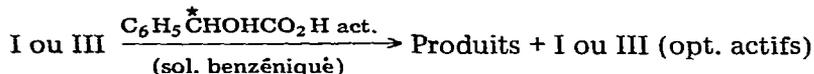
Summary

Optically active compounds of different types have been obtained through an asymmetric decomposition of titanocene derivatives. These compounds bear chiral characteristics only around the titanium atom.

Nous avons précédemment mis en évidence l'existence d'un centre de chiralité au niveau de l'atome métallique par analyse RMN de structures du type $h^5\text{-Cp-}h^5\text{-Cp}'\text{Ti(OR)Cl}$ présentant des groupes diastéréotopes [1]. Nous avons par ailleurs isolé des couples de diastéréoisomères présentant à la fois un centre de chiralité au niveau de l'atome de titane et un plan de chiralité au niveau de l'un des cycles π -liés [2]. Notre objectif ultime était la recherche d'une activité optique tirant sa seule origine d'une asymétrie autour de l'atome de titane.

Des essais systématiques de dédoublement ont échoué. Par contre on accède à des composés optiquement actifs par destruction asymétrique partielle:

On oppose, à froid et en solution benzénique, des structures des types I ou III à un acide mandélique optiquement actif. On récupère en fin de réaction le complexe du titane n'ayant pas réagi. Dans de nombreux cas ce résidu présente une activité optique qui résulte d'une destruction asymétrique:



Les essais ont portés sur divers substrats racémiques, I, et sur des couples de diastéréoisomères racémiques, III, qui présentent deux éléments chiraux autour de l'atome de titane.

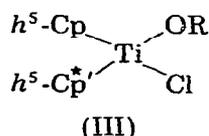
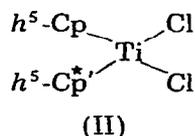
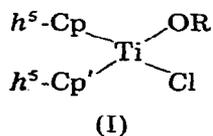


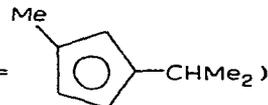
TABLEAU 1

POUVOIRS ROTATOIRES SPECIFIQUES OBTENUS AU DEPART DES COMPOSES I (h^5 -Cp = h^5 -C₅H₅).

Cp'	R	T (°C)	Quantité ^a (en mg)		[α] _D
			initiale	finale	
C ₅ H ₄ CHMe ₂	C ₆ H ₅	20	150	54	+9°
	C ₆ H ₃ Me-3-CHMe ₂ -6	20	80	23	+28°
C ₄ H ₄ CHPh ₂	C ₆ H ₄ CH ₃ -2	35	300	55	-22°5

^a Rapport molaire: acide mandélique/I = 0.6 dans 50 ml de benzène; temps de réaction: environ 100 h. Aucun pouvoir rotatoire mesurable n'est apparu dans les mêmes conditions pour Cp' = C₅H₄CPhMe₂ et R variable, et pour Cp' = C₅H₄CHPh₂ et R = C₆H₃Me-3-CHMe₂-6 ou C₆H₂Me₃-2,4,6.

TABLEAU 2

ACTIVITES OPTIQUES OBSERVEES AU DEPART DES COMPOSES III (h^5 -Cp' =

R	Diastéréo isomère ^a	[α] _D brut	[α] _D après séparation TLC	
			diast. a	diast. b
C ₆ H ₃ Me-3-CHMe ₂ -6	IIIa	+263°	255°	(~300°)
	IIIb-α ^b	+483°	(~150°)	+525°
	IIIb-β	-433°	(~-130°)	-486°
C ₆ H ₃ Me ₂ -2,6	IIIa'	+15°	peu d'isomérisation	
	IIIb'	+93°	(fractions non séparées)	

^a Rapport molaire: acide mandélique/III = 1; quantité initiale de III, 100 mg dans 50 ml de benzène, temps de réaction: 10 jours. La désignation des diastéréoisomères correspond à celle indiquée dans la réf. 2.

^b (α) acide mandélique lévogyre; (β) acide mandélique dextrogyre. La différence des valeurs absolues observées n'est guère supérieure à la précision des mesures.

Le Tableau 1 donne les pouvoirs rotatoires spécifiques obtenus au départ de diverses structures I en utilisant comme réactif asymétrique l'acide mandélique lévogyre.

Nous avons vérifié, dans tous les cas, que l'utilisation de l'acide mandélique dextrogyre conduisait à des pouvoirs rotatoires de signe opposé ayant sensiblement la même valeur absolue.

Les activités optiques observées restent relativement modestes et ce résultat peut être attribué à différentes causes (faible rendement optique, faible pouvoir rotatoire des énantiomères purs ou racémisation rapide). L'activité optique devient nettement plus élevée au départ des substrats III. On observe alors normalement une différenciation entre les deux diastéréoisomères de chaque couple. Les résultats portés au Tableau 2 sont ceux obtenus au départ de l'acide mandélique lévogyre sauf dans le cas de IIIb où nous avons mis en parallèle ceux obtenus avec l'acide lévogyre (IIIb-α) et ceux obtenus avec l'acide dextrogyre (IIIb-β). De plus, au cours de la réaction de destruction asymétrique, il se produit une isomérisation plus ou moins importante.

Le résidu, optiquement actif, peut être séparé par chromatographie (TLC) en ses deux fractions diastéréoisomères.

A ce stade il est possible d'éliminer le centre de chiralité sur l'atome métallique par la réaction:



Par exemple, la fraction -486° conduit à un produit de pouvoir rotatoire de l'ordre de -35° .

Ce résultat suggère que, pour les composés III, la part de l'activité optique résultant de la présence d'un plan de chiralité est relativement faible par rapport à celle résultant de la présence d'un centre de chiralité. Cette conclusion suppose toutefois que la coupure chlorhydrique n'entraîne pas de modification au niveau du plan de chiralité. Nous avons vérifié que la fraction -35° conserve le même pouvoir rotatoire après action prolongée de HCl. D'autre part, si on soumet un diastéréoisomère non actif à l'action de l'acide chlorhydrique, on récupère uniquement le composé dissymétrique $\text{CpCp}'\text{TiCl}_2$. Ceci prouve qu'il n'y a pas dans ces conditions symétrisation même partielle par rupture des liaisons π .

L'ensemble de ces résultats montre enfin que la stéréostabilité des complexes du titanocène est suffisamment grande pour isoler des dérivés actifs présentant soit un plan de chiralité soit un centre de chiralité sur l'atome métallique.

Certains autres résultats récemment obtenus confirment également la stéréostabilité des complexes du titanocène [3, 4].

Le mode de destruction des complexes étudiés sera précisé ultérieurement. La présence de deux sites susceptibles de conduire à un complexe porté par deux liaisons σ ne semble pas suffisante pour entraîner une destruction asymétrique notable car on n'observe pas de pouvoir rotatoire appréciable avec les acides tartriques actifs. Il est toutefois certain qu'au cours de la réaction le groupe aryl-oxy est éliminé car nous avons caractérisé les phénols correspondants dans les produits de la réaction.

Bibliographie

- 1 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 257.
- 2 F. Le Moigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C13.
- 3 H. Brunner et H.D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C71.
- 4 J.C. Leblanc et C. Moise, *Comm. Soc. Chim. France (Sect. Dijon-Besançon)*, Nov. 1973, à paraître.