

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES MÉTALLOCÈNES

XXV*. SUR LA STÉRÉOCHIMIE DE L'ÉLIMINATION DU GROUPE HYDROXYLE DES FERROCÉNYLCARBINOLS

CLAUDE MOÏSE, YVES MUGNIER et JEAN TIROUFLET

Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences M.I.P.C., Boulevard Gabriel, Dijon 21 (France)

(Reçu le 8 septembre 1972)

SUMMARY

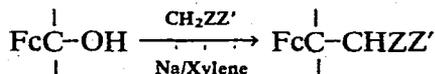
The stereochemistry of the substitution of a hydroxyl group by a malonyl group in ferrocenylcarbinols has been studied with several specific substrates in order to determine the mechanism of this unusual reaction. The structure of a key compound has been determined by crystallographic data.

RÉSUMÉ

La stéréochimie de la substitution du groupe hydroxyle par un groupe malonyle dans les ferrocénylcarbinols a été étudiée avec plusieurs substrats spécifiques pour déterminer le mécanisme de cette réaction singulière. La structure d'un composé clé a été déterminée par analyse cristallographique.

INTRODUCTION

Nous avons signalé précédemment² que le groupe hydroxyle des ferrocénylcarbinols est déplacé par les carbanions du type malonyle dans le xylène bouillant :



Nous avons également discuté³ quelques aspects stéréochimiques aptes à préciser le mécanisme de cette réaction singulière. La réaction est applicable aux alcools primaires, secondaires et à certains alcools tertiaires du type I. La réaction est facile pour $R=R'=H$ et pour $R=H$ et $R'=CH_3$ ou C_6H_5 ; elle devient plus difficile pour $R=R'=CH_3$ et apparaît impossible pour $R=CH_3$ et $R'=C_6H_5$. Les alcools "ammoniums" IIb ou II'b donnent par une double réaction de substitution les composés $\text{ZZ}'\text{CHCH}_2\text{FcCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHZZ}'$ ^{1,2}.

* Pour la partie XXIV, voir ref. 1.

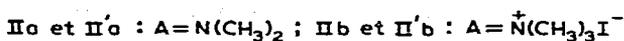
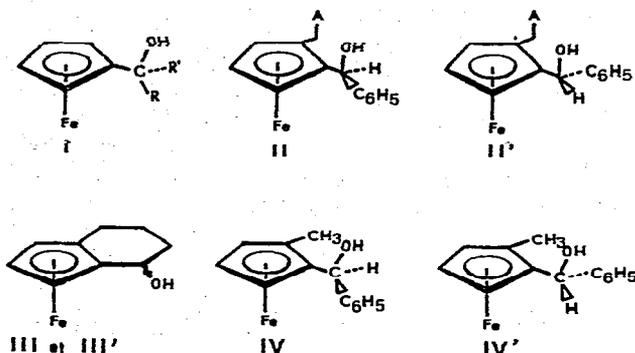
Dans cette dernière réaction, les deux alcools isomères IIb et II'b conduisent à un mélange des deux tétraesters diastéréoisomères correspondant mais la configuration relative de ces esters n'a pu être précisée.

Enfin la réaction est possible pour les deux (α -hydroxytétraméthylène)-1,2 ferrocènes *endo* et *exo* III et III' mais les deux alcools isomères conduisent au même acide qui est le dérivé *exo*. Ces seuls résultats apparaissent insuffisants pour définir le mécanisme intime de la réaction.

Ce mémoire rapporte les résultats obtenus au départ des deux nouveaux couples d'alcools diastéréoisomères IIa et II'a d'une part, IV et IV' d'autre part.

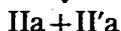
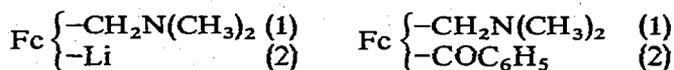
Le premier couple présente l'intérêt d'autoriser l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle et l'azote du groupe $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Le second couple ne permet plus cette possibilité mais la stéréochimie des produits obtenus au départ des deux alcools IV et IV' peut être précisée avec certitude.



RESULTATS

Les alcools précurseurs IIa et II'a sont accessibles concurremment selon les voies A ou B :

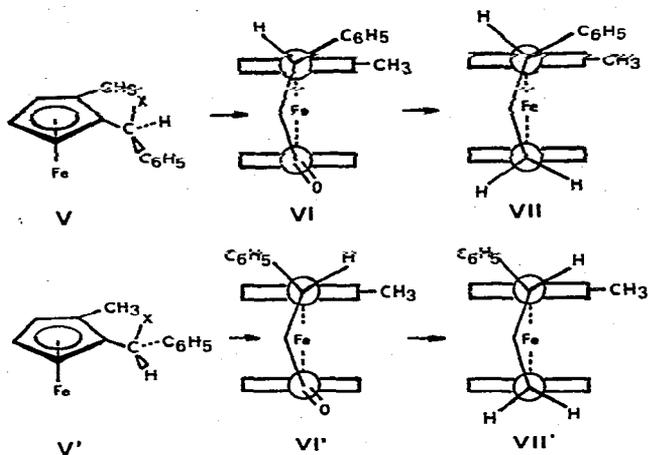


Les deux alcools IV et IV' en dérivent respectivement par filiation (IIa \rightarrow IIb \rightarrow IV et II'a \rightarrow II'b \rightarrow IV'). Nous indiquons ailleurs³ les modes opératoires utilisés pour ces transformations et les données physicochimiques qui appuient dans les différents cas les configurations relatives proposées.

Dans la série des alcools portant un substituant $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ seul l'isomère II'a donne la réaction de substitution dans les conditions habituelles de la réaction (xylène bouillant). Dans ce cas, nous n'avons pu établir avec certitude la stéréochimie du produit de substitution.

Dans la série des alcools portant un substituant méthyle la réaction est possible pour les deux diastéréoisomères mais le composé IV donne les meilleurs rendements. La transformation est alors stéréospécifique et on obtient un seul dérivé de substitution dans chaque cas, respectivement $IV \rightarrow Va$ et $IV' \rightarrow V'a$. Les structures de ces dérivés correspondent à une rétention totale de la configuration.

Pour définir avec certitude les structures respectives des composés Va et V'a, nous avons établi successivement deux couples de filiations chimiques susceptibles d'aboutir à des diastéréoisomères facilement identifiables. La première série de filiations est représentée au Schéma 1*.



V et V' : X = (a) $CH(CO_2Et)_2$; (b) CH_2CO_2H

SCHÉMA 1

Les diesters maloniques Va et V'a sont tout d'abord transformés en acides Vb et V'b. Ces acides conduisent facilement aux cétones hétéroannulaires VI et VI', réductibles en carbures VII et VII'. Dans le cas de l'acide Vb on obtient en outre de faibles quantités de la cétone homoannulaire correspondante.

L'analyse du spectre RMN des carbures VII et VII' promettait, *a priori*, une identification facile des deux composés. Nous avons en effet montré ailleurs que, sur des structures analogues, le cône d'anisotropie du groupe phényle impose un blindage notable des protons ferrocéniques, voire des groupes méthyles placés dans le domaine favorable^{3,4}.

En fait, les résultats RMN discutés plus loin laissent subsister une certaine ambiguïté.

La deuxième série de filiation est représentée au Schéma 2.

Les acides Vb et V'b, issus de Va et V'a, sont tout d'abord transformés en leurs homologues supérieurs VIII et VIII' par allongement de chaîne selon Arndt-Eistert. Une cyclisation homoannulaire permet d'accéder aux cétones IX et IX'.

* Une seule chiralité est représentée pour toutes les molécules susceptibles d'exister sous deux formes énantiomères.

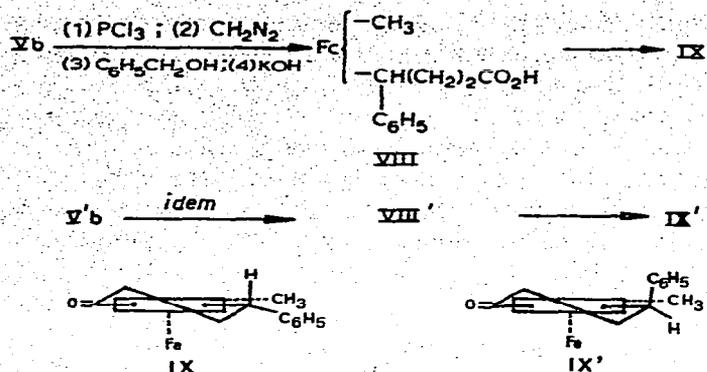


SCHÉMA 2

L'analyse des spectres RMN de ces deux cétones donne des informations plus caractéristiques que celles des carbures VII et VII' et des cétones hétéroannulaires VI et VI'.

Il semble d'autre part peu probable d'envisager une possibilité de modification de la configuration du carbone asymétrique au cours des différentes réactions Va → Vb → VIII → IX.

On en déduit facilement la configuration des composés de départ.

Pour confirmer définitivement les structures proposées nous avons fait déterminer par analyse cristallographique aux rayons X la structure de la cétone VI⁵ (Fig. 1).

La structure relative obtenue (Fig. 1) montre que le groupe phényle (carbone C(14) à C(19)) est situé vers le groupe méthyle (carbone C(20)).

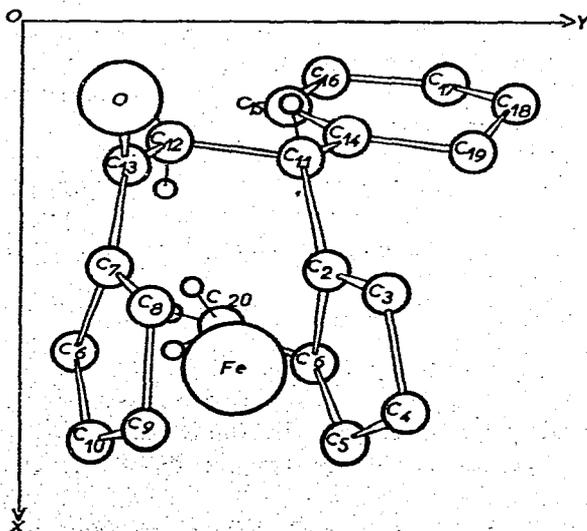


Fig. 1.

Cette seule détermination établit sans ambiguïté la structure de tous les composés reliés par filiation chimique à la cétone VI (V, VII, VIII et IX) ou à la cétone diastéréoisomère VI' (V', VII', VIII' et IX').

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COUPLES DE DIASTÉROISOMÈRES V ET V'; VI ET VI'; VII ET VII'; IX ET IX'

Les données RMN relatives à chacun des couples de diastéréoisomères sont rapportées au tableau 1.

TABLEAU 1

Composés	Protons [δ (ppm)] ^a			
	-CH ₃	Protons ferrocéniques	C ₆ H ₅	Chaîne carbonée
Va	s 2.03 (3) ^b	s 3.5 (5); m 3.7-4.1 (3)	m 7.3 (5)	-O(CH ₂ CH ₃) ₂ : t 0.94 (3); t 1.00 (3); m 3.7-4.1 (4) >CH-CH<: d 4.30 (1); d 3.90 (1) [J=10.5 Hz]
V'a	s 1.63 (3)	s 4.02 (7); m 4.35 (1)	s 7.05 (5)	-O(CH ₂ CH ₃) ₂ : t 0.87 (3); t 1.30 (3); q 4.32 (2); q 3.72 (2) >CH-CH<: d 4.75 (1); d 4.30 (1) [J=5 Hz] >CH-CH ₂ -: t 4.25 (1); d 2.75 (2) [J=7.5 Hz]
Vb ^c	s 2.08 (3)	s 3.78 (6); m 3.90 (1); m 4.00 (1)	m 7.35 (5)	>CH-CH ₂ -: 2d 4.38 (1) [J=3.5 et 10.5 Hz]; 2d 3.38 (1) [J=3.5 et 15 Hz]; 2d 2.78 (1) [J=10.5 et 15 Hz]
V'b ^c	s 1.75 (3)	s 4.10 (7); m 4.18 (1)	s 7.12 (5)	>CH-CH ₂ -: m 4.5-3.85 (2); 2d 2.93 (1) [J=3 et 9.5 Hz]
VI	s 1.80 (3)	m 4.68 (1); m 4.5-3.85 (6)	s 7.15 (5)	>CH-CH ₂ -: m 4.72-3.90 (2); 2d 2.75 (1) [J=3.7 et 10 Hz]
VI'	s 2.10 (3)	m 4.98 (1); m 4.60-3.90 (6)	s 7.20 (5)	>CH-(CH ₂) ₂ -: m 3.25 (1); m 2.85-1.85 (4) >CH-(CH ₂) ₂ -: m 3.30 (1); m 2.70-2.20 (4)
VII	s 1.78 (3)	m 4.20-3.85 (6); m 3.52 (1)	m 7.20 (5)	>CH-(CH ₂) ₂ -: m 3.60 (1); m 3.00-2.10 (4)
VII'	s 2.00 (3)	m 4.00 (6); m 3.58 (1)	m 7.20 (5)	
IX	s 1.16 (3)	d 4.83 (1) [J=2.5 Hz] d 4.35 (1) [J=2.5 Hz] s 4.20 (5)	m 7.70-7.20 (5)	
IX'	s 1.80 (3)	d 4.87 (1) [J=2.5 Hz] d 4.50 (1) [J=2.5 Hz] s 4.15 (5)	m 7.25-6.85 (5)	>CH-(CH ₂) ₂ -: 2d 4.28 (1) [J=3 et 6 Hz]; m 3.00-2.00 (4)

^a s, singulet; d, doublet; 2d, double doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet.

^b Intensité relative entre parenthèses.

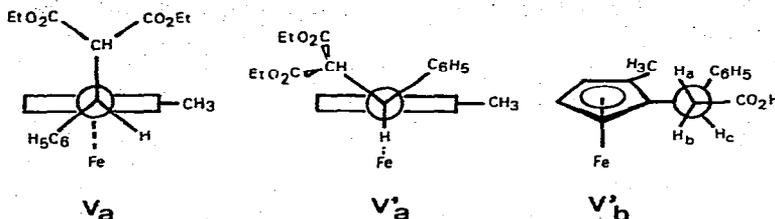
^c Spectres relevés dans CD₃COCD₃.

Couple Va et V'a. L'analyse comparée des spectres de ces deux tétraesters montre tout d'abord des différences notables pour la position des signaux des méthyles et des protons ferrocéniques H*. Ces différences s'interprètent raisonnablement si on admet que les deux configurations proposées imposent sensiblement les conformations indiquées: le blindage du groupe méthyle de V'a tire son origine de la proximité du phényle. Il en va de même pour les protons H' de Va. On notera de plus que le signal du phényle apparaît sous forme d'un multiplet pour Va (influence complexe

* Nous désignerons systématiquement par H' les protons ferrocéniques du cycle non substitué.

du squelette ferrocénique sur les 5 protons benzéniques en position *endo*). Enfin, la non équivalence des groupes méthylène et méthyle est plus accentuée pour V'a (contribution conformationnelle).

Couple Vb et V'b. Les remarques précédentes s'appliquent aux acides Vb et V'b. De plus, pour V'b, les protons méthyléniques H_a et H_b apparaissent nettement non équivalents ($J_{AB}=15$ Hz) et chacun d'eux est couplé avec H_c ($J_{AC}=10.5$ Hz et $J_{BC}=3.5$ Hz).



Ce résultat est à nouveau cohérent avec les configurations relatives proposées si l'on admet pour V'b une conformation du type représenté.

Couples VI, VI' et VII, VII'. Les deux représentants de chacun de ces couples ne peuvent être distingués que par la position des signaux des méthyles. Pour VI et VII on observe le blindage du méthyle sous l'influence du cône d'anisotropie du phényle.

Couple IX, IX'. L'examen comparatif des deux spectres montre que: (a) La position des protons H' est sensiblement la même dans les deux cas. (b) Le composé pour lequel le méthyle est blindé présente également un proton blindé.

L'examen des modèles moléculaires suggère une interprétation cohérente de ces résultats si on admet que les deux configurations existent sous les conformations indiquées au Schéma 2. Pour IX, le phényle doit être pseudo équatorial et le proton méthyne pseudo axial. Dans cette conformation le phényle est sans influence notable sur les protons H' mais blinde fortement le méthyle. Le blindage du proton méthyne est attribuable normalement au cône d'anisotropie du ferrocène (site *exo*)^{3,6}.

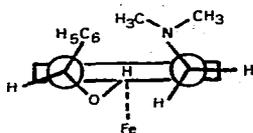
DISCUSSION DES RESULTATS

Le mécanisme proposé pour la réaction doit rendre compte des deux résultats essentiels rapportés dans ce mémoire: (a) l'inertie présentée par l'alcool IIa qui contraste, d'une part, avec la réactivité de l'alcool diastéréoisomère et d'autre part avec la réactivité de l'alcool ammonium IIb présentant la même stéréochimie relative; (b) la rétention de configuration établie dans le cas des alcools porteurs d'un substituant méthyle IV et IV'.

L'interprétation complète de premier résultat exigerait la connaissance de la stéréochimie du produit de la réaction. Or il nous a été impossible d'établir avec certitude cette stéréochimie car nous n'avons pas réussi à relier le produit obtenu à l'un des acides Vb ou V'b. Toutefois il est certain que la disparité qui apparaît dans ce cas entre les deux diastéréoisomères est spécifique puisqu'on ne l'observe ni avec les alcools à substituant méthyle, ni avec les alcools à substituants $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Il est donc indiscutable que cette disparité tient à l'existence d'une liaison $-\text{OH} \cdots \text{N}-$.

On pourrait attribuer l'inertie du composé IIa à une atténuation de la mobilité de l'hydroxyle sous l'effet d'une liaison hydrogénée plus intense que dans le dérivé II'a. Mais cette hypothèse ne peut être retenue car nous avons vérifié que la réaction de substitution de l'hydroxyle reste possible pour l'alcool Fc $\begin{cases} -\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ -\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ qui présente une structure favorable à la liaison hydrogène.

Il est par contre vraisemblable d'admettre *a priori* que l'expulsion de l'hydroxyle est seule possible vers le site *exo*.



IIac

Dans ces conditions, on voit facilement que, pour le dérivé IIa, la liaison $\text{OH} \cdots \text{N}$ impose une conformation qui interdit l'expulsion du OH vers le site *exo* puisque cette voie de sortie est encombrée par les deux groupes CH_3 et C_6H_5 (IIac). Il faut toutefois signaler un paradoxe apparent : dans l'hypothèse d'un intermédiaire ionique du type fulvénique signalé plus loin, il apparaît que le complexe correspondant à IIa est stériquement moins encombré que celui correspondant à II'a (interactions stériques entre les groupes $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et C_6H_5). Ceci conduit à suggérer que le composé fulvénique est un intermédiaire et qu'il existe entre l'alcool de départ et cet intermédiaire un état de transition. Il suffit alors d'admettre que les niveaux énergétiques des deux états de transition sont inversés par rapport à ceux des intermédiaires. Ceci est en bon accord avec certains résultats déjà connus qui suggèrent l'existence de deux entités distinctes pour les ions ferrocénylcarboniums, une entité "cinétique" et une entité "thermodynamique"⁷.

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation des composés IIa, II'a, IV et IV' est décrite dans un précédent mémoire de cette série³.

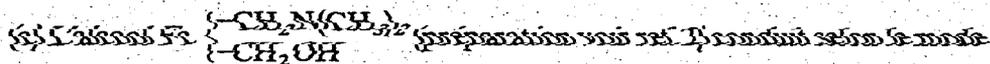
(1) Condensation du malonate d'éthyle sodé sur les aminoalcools

(a) Le malonate d'éthyle sodé est préparé en agitant pendant 2 h à reflux 0.45 g de sodium finement pulvérisé et 5 g de malonate de diéthyle dans 100 cm³ de xylène fraîchement distillé. On ajoute ensuite 6.16 mmol d' aminoalcool. Le reflux et l'agitation sont maintenus 5 h puis on hydrolyse par l'eau glacée. On extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées, séchées et évaporées. Le brut réactionnel est ensuite chromatographié sur colonne d'alumine éluee au benzène.

Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'hexane, on isole, au départ de l' aminoalcool II'a, un diester $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{FcCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, solide jaune. F 87°C (Rdt 60%). (Trouvé: C, 66.6; H, 6.9; Fe, 11.3; N, 2.8. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Fe}$ calc.: C, 65.58; H, 7.34; Fe, 11.29; N, 2.83%). RMN (CDCl_3): $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: s à 1.85 (6); $-\text{CH}_2-\text{N}$: d à 3.0 (1) et d à 3.15 (1) J 14 Hz; protons ferrocéniques: s à 3.97

(5) et m de 4.4-4.2 (3); $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1/2}$: t à 0.91 (3) et t à 1.25 (3); q à 4.25 (2) et q à 3.8 (2); >CH-CH< : s à 4.65 (2).

(b) Après réaction avec le malonate d'éthyle sodé, l'isomère IIa est récupéré quantitativement.



opérateur précédent et après recristallisation dans le pentane, au diester malonique correspondant, F 48° (Trouvé: C, 60.6; H, 6.9; Fe, 13.4; N, 3.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{FeO}_4\text{N}$ calc.: C, 60.73; H, 7.04; Fe, 13.45; N, 3.37%). RMN (CDCl_3): $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$: s à 2.15 (6); $-\text{CH}_2-\text{N}$: d à 2.95 (1) et d à 3.50 (1), J 13 Hz; protons ferrocéniques: s à 4.1 (6), m de 4.5-4.1 (2); $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1/2}$: t à 1.18 (3) et t à 1.28 (3); m de 4.4 à 3.9 (4); $-\text{CH}_2-\text{CH<}$: d à 5.0 (2) J 7.5 Hz, m de 4.4-3.9 (1).

(2) Condensation du malonate d'éthyle sodé sur les alcools IV et IV'

(a) Diesters Va et V'a

Le malonate d'éthyle sodé est préparé comme précédemment à partir de 0.9 g de sodium et 10.4 g d'ester malonique dans 60 cm de xylène. On ajoute ensuite 4 g de ferrocénylcarbinol. Le reflux et l'agitation sont maintenus pendant 5 h on hydrolyse par l'eau glacée. On extrait à l'éther puis lave les phases organiques à l'eau jusqu'à neutralité (une partie du diester a été saponifiée). Après séchage et évaporation, on recueille une huile qui est purifiée sur colonne d'alumine (éluant benzène).

L'alcool IV conduit au diester malonique Va qui est recristallisé dans le pentane. F 78° (Rdt 90%). (Trouvé: C, 67.0; H, 6.2; Fe, 12.6. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 66.97; H, 6.29; Fe, 12.46%).

L'alcool isomère IV' conduit au diester malonique V'a qui est recristallisé dans le pentane. F 75° (Rdt 30%). Trouvé: C, 67.2; H, 6.2; Fe, 12.3. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Fe}$ calc.: C, 66.97; H, 6.29; Fe, 12.46%).

(b) Acides Vb et V'b

Les diesters précédents, dissous dans l'alcool, sont saponifiés par chauffage à reflux pendant 4 h avec 25 g de potasse. Après refroidissement et dilution par trois volumes d'eau, on acidifie par HCl dilué. On extrait à l'éther puis la phase organique est traitée par la potasse diluée. La phase alcaline est acidifiée et le diacide précipité est filtré puis lavé à l'eau.

2.5 g de diacide brut sont broyés et mélangés intimement avec 500 mg de poudre de cuivre. On ajoute 18 cm³ de quinoléine et on chauffe progressivement au bain de sable jusqu'à 180°. Au bout de quelques minutes le dégagement de CO_2 cesse. On laisse revenir à la température ambiante. Le mélange est filtré pour éliminer le cuivre puis est versé dans une solution acide. On extrait à l'éther, les phases organiques sont lavées abondamment par HCl dilué puis par l'eau. L'acide est extrait par de la potasse à 10%, reprécipité par acidification, filtré et lavé à l'eau.

L'acide Vb est recristallisé dans un mélange alcool éthylique-eau. F 148° (Trouvé: C, 68.6; H, 5.7; Fe, 16.0. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Fe}$ calc.: C, 68.98; H, 5.79; Fe, 16.04%).

L'acide V'b est recristallisé dans le même mélange. F 188° (Trouvé: C, 68.8; H, 5.7; Fe, 16.0. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Fe}$ calc.: C, 68.98; H, 5.79; Fe, 16.04%).

(c) Cétones VI et VI'

À une solution bouillante de 4,3 g d'anhydride trifluoroacétique dans 15 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, 1,6 g d'acide dissous dans 20 cm³ de chlorure de méthylène. On maintient le chauffage pendant 2 h puis on verse dans l'eau glacée et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée au carbonate de sodium à 5 % et à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche puis on évapore.

Une chromatographie sur alumine (éluant benzène) du brut réactionnel issu de la cyclisation de l'acide Vb apporte deux bandes d'éluion.

La première bande correspond à la cétone VI qui est recristallisée dans l'alcool éthylique. F 228° (Rdt 88%). (Trouvé: C, 72,7; H, 5,7; Fe, 17,1. C₂₀H₁₈OFe calc.: C, 72,74; H, 5,49; Fe, 16,91 %).

La deuxième bande d'éluion apporte un produit qui est recristallisé dans l'hexane. F 141°. RMN (CDCl₃): CH₃: s à 1,8 (3); -CH₂-: 2d à 2,9 (1), J 7,5 et 18 Hz; 2d à 3,4 (1), J 6 et 18 Hz; CH-: m à 4,25 (1); protons ferrocéniques; d à 4,6 (1) et d à 4,45 (1), J 2,5 Hz; s à 4,1 (5).

La cyclisation de l'acide V'b conduit exclusivement à la cétone VI' qui est recristallisée dans l'hexane. F 114° (Rdt 80%). (Trouvé: C, 72,8; H, 5,6; Fe, 16,7. C₂₀H₁₈OFe calc.: C, 72,74; H, 5,49; Fe, 16,91 %).

(d) Carbures VII et VII'

L'amalgame de zinc est préparé à partir de 0,85 g de chlorure mercurique dissous dans le minimum d'eau 3,5 g de zinc en poudre et 0,6 cm³ d'HCl concentré. On mélange l'amalgame de zinc, 8 cm³ d'eau, 10,5 cm³ d'alcool, 10,6 cm³ de benzène, 10,6 cm³ d'HCl concentré et 0,8 g de cétone et on porte à 85° pendant 2 h. Après refroidissement, on filtre et on extrait à l'éther. Les phases organiques sont ensuite lavées, séchées et évaporées. Le produit brut est purifié sur colonne d'alumine éluee à l'éther de pétrole.

La cétone VI conduit au carbure VII qui est recristallisé dans l'hexane. F 134° (Rdt 90%). (Trouvé: C, 75,9; H, 6,2; Fe, 17,7. C₂₀H₂₀Fe calc.: C, 75,96; H, 6,37; Fe, 17,66 %).

Le carbure VII' obtenu au départ de la cétone VI' est une huile qui n'a pas été analysée.

(e) Cétones homocondensées IX et IX'

Préparation du chlorure d'acide. 1 g d'acide dissous dans 10 cm³ de trichlorure de phosphore à 0° est abandonné 20 h à la température ambiante. On évapore sous vide et sans chauffer; le résidu est dissous dans 25 cm³ de chlorure de méthylène puis filtré pour éliminer les produits de décomposition. Le chlorure d'acide est utilisé immédiatement.

Diazocétone et transposition. À une solution maintenue à 0° de diazométhane dans 100 cm³ d'éther anhydre (préparée à partir de 10 g de nitrosométhylurée), on ajoute, goutte à goutte, le chlorure d'acide. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 10 h. Après filtration, on évapore le solvant: la dizocétone cristallise lentement à froid.

Cette diazocétone est dissoute dans 10 cm³ de collidine et 10 cm³ d'alcool benzylique. La solution est chauffée progressivement jusqu'à 170°. On maintient cette

température ambiante. On extrait ensuite à l'éther; les phases organiques sont lavées à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau et évaporées. L'huile résiduelle est ensuite purifiée sur colonne d'alumine (éluant benzène), puis saponifiée.

Saponification. La saponification utilise la potasse alcoolique à 20%. On chauffe à reflux pendant 6 h. L'ester benzylique non saponifié est extrait à l'éther, puis, après acidification de la phase alcaline, on extrait l'acide par l'éther.

Cyclisation. A une solution de 2 cm³ d'anhydride trifluoracétique dans 15 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute goutte à goutte, sous léger reflux, l'acide brut précédent dissous dans 20 cm³ de chlorure de méthylène. Après 3 h de chauffage, on extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées au carbonate de sodium à 10% puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation, l'huile recueillie est chromatographiée sur colonne d'alumine (éluant benzène-éther 5/2).

Au départ des acides Vb et V'b, on obtient respectivement, avec un rendement global de l'ordre de 10% après recristallisation dans le mélange benzène-hexane: (a) la cétone IX. F 163° (Trouvé: C, 73.4; H, 5.9; Fe, 16.5. C₂₁H₂₀OFe calc.: C, 73.27; H, 5.86; Fe, 16.22%). (b) la cétone isomère IX'. F 146° (Trouvé: C, 73.0; H, 6.0; Fe, 16.1. C₂₁H₂₀OFe calc.: C, 73.27; H, 5.86; Fe, 16.22%).

Les spectres ont été relevés avec un appareil JEOL C 60 HL pour des solutions de 40 mg dissous dans 0.8 cm³ de solvant deutérié (généralement CDCl₃) contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Tirouflet, E. Laviron, C. Moïse et Y. Mugnier, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 241.
- 2 C. Moïse et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2656.
- 3 C. Moïse, D. Sautrey et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 4562.
- 4 C. Moïse, J. P. Monin et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2048.
- 5 C. Lecomte et Y. Dusausoy, Communication privée.
- 6 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3636.
- 7 J. C. Ware et T. B. Traylor, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1295.