

Preliminary communication

Synthèse de sels de cobalticinium disubstitués-1,3

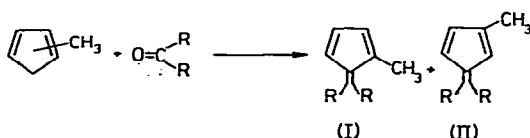
N. EL MURR et R. DABARD

*Laboratoire de Chimie Organique E, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière,
 Université de Rennes (France)*

(Reçu le 26 mars 1972)

Parmi les synthèses de sels de cobalticinium décrites dans la littérature^{1,2}, celles qui utilisent les fulvènes, comme matières premières, ont été peu exploitées. Leurs limites proviennent surtout de la difficulté d'accès à des fulvènes stables. Toutefois, les fulvènes dérivant du méthylcyclopentadiène présentent une stabilité suffisante pour ces préparations et ils nous ont permis de réaliser la synthèse de dérivés disubstitués-1,3 de sels de cobalticinium.

Les méthyl-3 diméthyl-6,6' fulvène A et méthyl-3 (diphénylméthyl)-6,6' fulvène B, sont obtenus par condensation de l'acétone et de la benzophénone à chaud sur le méthylcyclopentadiène en présence d'éthylate de sodium. On isole, dans ces conditions, un mélange des isomères I et II.



L'analyse par chromatographie en phase gazeuse d'un mélange fraîchement préparé, montre que II est nettement prépondérant. Les essais de séparation de ces deux isomères par chromatographie sur colonne d'alumine ou par distillation ont échoué car, lors de ces traitements, le mélange se dégrade. Le composé II est nettement plus stable que I. La destruction ou la polymérisation de I est très rapide. Par exemple, par action de l'anhydride maléique selon Diels et Alder sur le mélange brut dans le benzène, on isole le seul dérivé de condensation de II. L'analyse de son spectre de RMN en confirme la structure (un signal attribuable à un proton éthylénique vers 6 ppm). Des remarques analogues ont été récemment faites, pour le cas des fulvènes I et II (R = CH₃) par Smith³.

Les fulvènes A ou B, en solution dans le THF, sont réduits par LiAlH₄ puis condensés avec l'ion cyclopentadiényle non substitué sur le chlorure de cobalt dans la

pyrrolidine. Après traitement des mélanges réactionnels et par addition d'une solution de NaPF_6 , on précipite des mélanges de sel de cobalticinium, de dérivés tétrasubstitués et homodisubstitués-1,3 III (rendement global 60%). Les sels III sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine neutre et désactivée (éluant: acétone-eau ou THF-eau), ils représentent 60% des mélanges.

Cette séparation a permis d'isoler l'hexafluorophosphate d'isopropyl-1 méthyl-3 cobalticinium IIIa ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CoF}_6\text{P}$), $F = 88-89^\circ$ et l'hexafluorophosphate de (diphénylméthyl)-1 méthyl-3 cobalticinium IIIb ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CoF}_6\text{P}$), $F = 185^\circ$. Ces deux sels permettent d'accéder à de nombreux dérivés fonctionnels. Nous avons rassemblé dans le schéma 1, les diverses réactions réalisées.

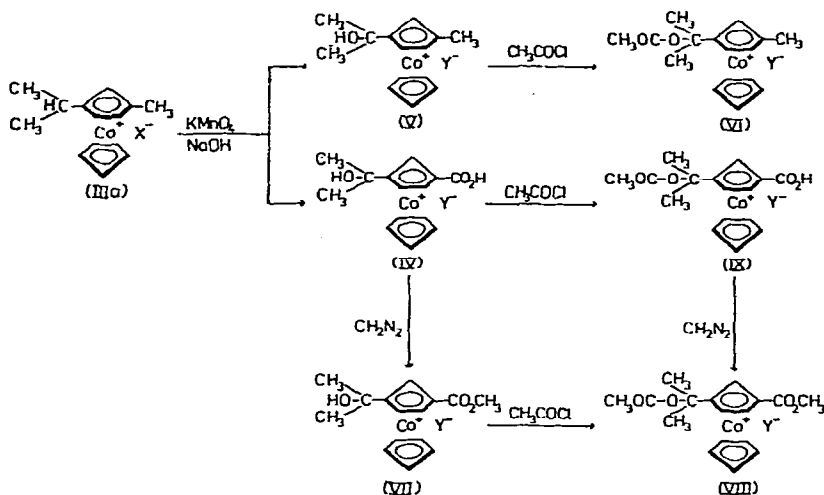
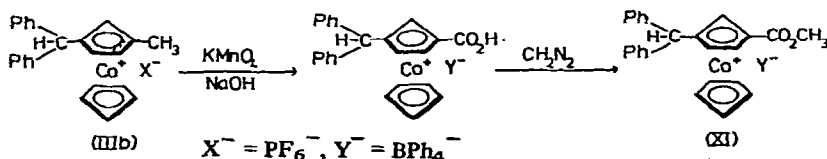


Schéma 1

L'oxydation de IIIa par un excès de KMnO_4 en milieu basique conduit à IV isolé à l'état de tétraphénylborate ($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{BCo}$), $F = 164-165^\circ$, mais en utilisant un défaut de KMnO_4 , l'oxydation n'affecte que le groupement isopropyle, et on isole le sel V ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{OBCo}$) déc. 250° , qui est transformé par action du chlorure d'acétyle en acétate VI ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{BCo}$), $F = 177-178^\circ$.

IV traité par le diazométhane donne l'ester méthylique VII ($\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{BCo}$), $F = 209^\circ$, à son tour transformé en ester acétate VIII ($\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{BCo}$), $F = 165^\circ$. Ce dernier est également obtenu à partir de l'acétate IX ($\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{BCo}$), $F = 158-159^\circ$ préparé par action du chlorure d'acétyle sur IV.

Enfin l'oxydation de IIIb nous a conduit uniquement à X ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{BCo}$), $F > 350^\circ$, [ester méthylique XI ($\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{BCo}$), $F = 174^\circ$].



Caractéristiques RMN

Les glissements chimiques et les intensités relatives des signaux des protons des différents dérivés préparés sont rassemblés dans le Tableau 1. Tous les spectres de ces produits ont été enregistrés dans l'acétone deutériée à l'exception de ceux de IV et VI qui ont été fait dans le DMSO deutérié. Dans les deux cas, le TMS est pris comme référence interne.

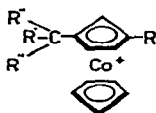


TABLEAU 1^a

	δ/I	δ			
		R	R'	R''	BPh ₄
IIIa	s 5.74/5, m (5.75–5.6)/3	s 2.14	d 1.22	q 2.82	
IV	s 5.71/5+1, m 6.07/2		s 1.39		m (7.6–6.7)
V	s 5.55/5, m (5.55–5.34)/3	s 2	s 1.43	s 4.46	m (7.6–6.7)
VI	s 5.73/5, m (5.84–5.57)/3	s 1.97	s 1.69	s 2.02	m (7.6–6.7)
VII	s 5.75/5+1, m 6.12/2	s 3.85	s 1.5		m (7.6–6.7)
VIII	s 5.78/5+1, m 6.09/2	s 3.85	s 1.78	s 2	m (7.6–6.7)
IX	s 5.69/5, m (5.88–5.63)/2		s 1.78	s 2	m (7.6–6.7)
IIIb	s 5.55/5, s 5.62/1, m 5.88–5.63/2	s 2.17	s 7.34	s 5.87	
X	s 5.64/5, m 5.96/1, m 6.2/2		s 7.35	s 5.83	
XI	s 5.48/5, m 5.85/1, m 6.08/2	s 3.84	s 7.33	s 6.16	m (7.6–6.7)

^a δ , déplacement chimique en ppm; *I*, intensité relative; s, singulet; d, doublet; q, quadruplet et m, multiplet.

L'analyse des spectres de RMN de ces dérivés est assez complexe, mais on note dans tous les cas un singulet caractéristique de cinq protons d'un cycle cyclopentadiényle non substitué. La disubstitution-1,3 est plus difficile à mettre en évidence, toutefois, dans les filiations établies, pour tous les produits présentant une fonction acide (IV, IX et X) ou une fonction ester (VII, VIII et XI) en α du cycle, on note la présence de deux protons fortement déblindés. En accord avec l'effet d'un carbonyle sur les protons voisins, seule la structure 1,3 peut présenter une telle situation. De plus, la structure des fulvènes, obtenue précédemment, est en faveur de ce type de substitution.

Signalons que des essais de dédoublement des acides nous ont conduit à des dérivés du cobalticinium optiquement actifs. Ce travail fera l'objet d'une note ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.R. Knox, J.D. Munro, P.L. Pauson, G.H. Smith et W.E. Watts, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4619.
 - 2 E.O. Fischer et B.J. Weimann, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 535.
 - 3 W.B. Smith, S. Bieseimer et D.L. Davenport, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2853.
- J. Organometal. Chem.*, 39 (1972)